Über die Trennung von Anthocyanen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

HANS MAX WEBER

aus GOSSAU

(Kanton Zürich)

1939

Verlag Otto Fritz Knobel, Dornach

Über die Trennung von Anthocyanen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

HANS MAX WEBER

aus GOSSAU
(Kanton Zürich)

1939

Verlag Otto Fritz Knobel, Dornach

Genehmigt von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren

P. RUGGLI und H. ERLENMEYER

Basel, den 13. Dezember 1938

Professor Dr. M. REINHARD
Dekan

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Die vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität Zürich ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. *P. Karrer*,

auf dessen Anregung die vorliegende Arbeit unternommen wurde, meinen herzlichen Dank auszusprechen für die unermüdliche Unterstützung, die er mir jederzeit gewährte, und für das große Interesse, das er meiner Arbeit stets entgegen brachte.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546708_0009

Gewidmet Fräulein Marguerite Fichter

Inhaltsübersicht.

Erster Teil.

Seite

A. Bildung verschiedener Farbnuancen in Pflanzen.

Allgemeines 1

I. Mischung von Farbstoffen 2

II. Anthocyane in verschiedener Wasserstoffionenkonzentration 2

III. CO-Pigmente:

a) Der Einfluß der CO-Pigmente auf die Farbe der Pflanzenteile 3

b) Die hauptsächlichsten CO-Pigmente 4

c) Physiologische Bedeutung der CO-Pigmente . . 4

d) Der Einfluß der CO-Pigmente auf die Verteilungszahl 5

e) Der Einfluß der CO-Pigmente auf das Absorptionsspektrum der Anthocyane 5

IV. Komplexsalzbildung mit Eisensalzen 5

V. Genetische Untersuchung der Blütenfarben . . . 5

B. Aufbau des Anthocyansystems.

Allgemeines 7

I. Zusammenhang zwischen den Flavonen und Anthocyanen 8

Reduktion einiger Flavonfarbstoffe zu Anthocyanidinen 9

II. Vorstufe der Anthocyane—„Leukoanthocyane“ . . 10

III. Stufenfolge der Anthocyane 10

IV. Anthocyanidole und Hydroanthocyanidine . . . 11

C. Charakterisierung der verschiedenen Anthocyantypen.

I. Die Anthocyanidintypen, von denen sich die natürlichen Anthocyane ableiten 11

II. Die Zuckerverbindungen 13

III. Abbau der Anthocyane 13
IV. Die Verteilungszahl 14
V. Zerlegung der Anthocyane 14
VI. Synthesen von Anthocyanidinen und Anthocyanidinglycosiden 14
VII. Spektrographische Untersuchung der Anthocyane . 14
VIII. Zusammenstellung über die Verbreitung der natürlichen Anthocyane 16

Zweiter Teil.

A. Trennung natürlicher Anthocyangemische.
Allgemeines 31

B. Experimentelles.
I. Chromatographische Untersuchung des Farbstoffes von Althaea rosea — Althaein 32
II. Chromatographische Untersuchung des Farbstoffes von Vaccinium myrtillus — Myrtillin 35
III. Chromatographische Untersuchung des Farbstoffes von Viola tricolor — Violanin 36
IV. Chromatographische Untersuchung des Farbstoffes von Monarda didyma — Monardaein 38

Anhang.

A. Untersuchung über Amine, die am Stickstoff durch Zuckerreste oder Poly-alkyl-radikale substituiert sind.
I. Darstellung und Hydrierungsversuch am Kondensationsprodukt von Traubenzucker mit 4,5-Diamino-2,6-dioxy-pyrimidin (K) 40
II. Darstellung und Hydrierungsversuch an N-Tetracetyl-glucosido-anthranilsäure (D) 41

B. Versuche zu Darstellung und photolythischem Abbau:
I. von Kühling'schen Basen;
II. von Benzimidazolkondensationsprodukten.
I. Untersuchung an: Alloxanyl-dioxypropyl-phenylendiamin und Alloxanyl-d-arabaminoxylidin . . . 42
II. Untersuchung an: 1-d-Sorbityl-2,6-dimethylbenzimidazol und 1-Arabityl-2,6-dimethylbenzimidazol . . 44

Literatur-Verzeichnis 46

Erster Teil.

A) Bildung verschiedener Farbnuancen in Pflanzen.

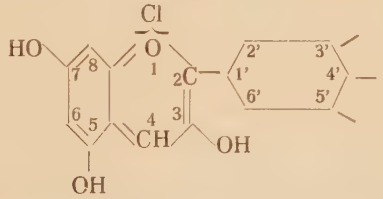
Allgemeines.

Die roten, violetten und blauen Farbstoffe der Blüten, vieler Früchte, mancher Blätter, Rinden und Wurzeln gehören einer Verbindungsklasse an und werden als ANTHOCYANE bezeichnet.

Der Name stammt von *L. C. Marquart.* Gebildet ist er aus Anthos und Kyanos *).

Diese Anthocyane sind Glycoside von Flavylium- bezw. 2-Phenylbenzopyryliumsalzen des allgemeinen Typus:

Formel I



1—3 —OH in 3', 4', 5'-Stellung

Die zuckerhaltigen reinen Verbindungen werden als *ANTHOCYANE,* die Aglukone als *ANTHOCYANIDINE* bezeichnet.

Wie später noch gezeigt werden soll, sind die Anthocyane die nächsten Verwandten der 3-Flavonole: aber auch von Flavonen können sich Anthocyane ableiten (1).

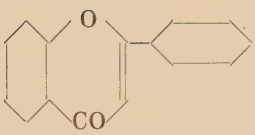
Es ist selten nur ein Farbstoff in einer Pflanze vorhanden, meist sind es meherere aus derselben oder aus verschiedenen Gruppen, die durch Mischung die verschiedensten Farbschattierungen geben können.

Der Farbton in Blüten und Früchten wird in seiner Mannigfaltigkeit durch 3 Kombinationsmöglichkeiten bedingt.

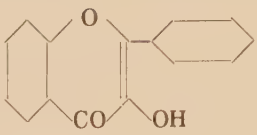
---

*) Anthos = Blume. Kyanos = blauer Glasfluß, erstmals bei Plutarch (ca. 150 p. Chr. n.) gebraucht zur Bezeichnung einer dunkelblauen Farbe. Später tritt „Zyane" als Bezeichnung der blauen Kornblume auf.

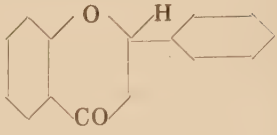
I. Durch eine Mischung von Farbstoffen hauptsächlich aus folgenden Gruppen:



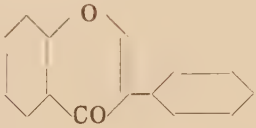
Flavone



Flavonole



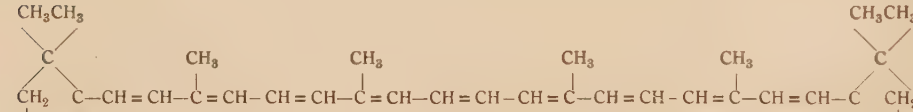
Flavanole



Isoflavone

Diese Pigment-Gruppe, *ANTHOXANTHINE* *) genannt, kommt hauptsächlich in Form von Glucosiden vor und besitzt gelbe Farbe.

Die *CAROTINOIDE* sind eine Gruppe gelber bis roter Farbstoffe, von welchen als Beispiel das β-Carotin wiedergegeben wird.



β-Carotin

Eine weitere Gruppe sind die *ANTHOCYANE* (Formel I).

Diese Körper können in allen Pflanzenteilen, hauptsächlich aber als Blüten- oder Fruchtfarbstoffe vorkommen. Ihr verschiedenes Mischungsverhältnis in gleichen oder verschiedenen Zellschichten gibt die Möglichkeit zu zahlreichen Farbvariationen.

II. Anthocyane in verschiedener Wasserstoffionenkonzentration.

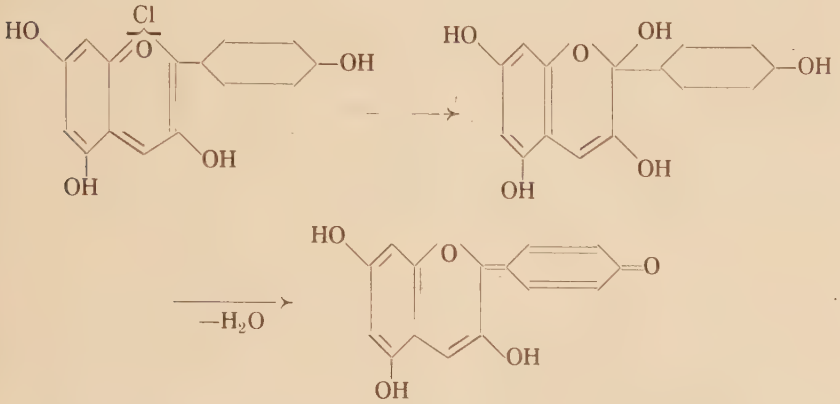
Die Farbe der Anthocyane hängt sehr stark von der H-ionenkonzentration ab. Sie ist in saurem Medium rot, im alkalischen blau oder blau-violett.

In saurem Medium liegen Oxoniumsalze des in Formel I formulierten Typus vor.

---

*) Diese stehen in engem genetischen Zusammenhange mit den Anthocyanen und werden nach dem Vorschlage von *Marquart* bezw. *Willstätter* und *Everest*: A *401*, 181 (1913), so benannt.

Im alkalischen Medium bilden sich Alkalisalze. Die dabei auftretende starke Farbverschiebung von rot nach blau kann nach *J. M. Heilbronn* (17 a) durch die Bildung eines chinoiden Systems erklärt werden.



Für reine blaue Farben, wie sie bei Blüten auftreten, sind eine freie OH-Gruppe in 4'-Stellung und außerdem noch weitere Hydroxyle notwendig, welche dieselbe Stellung wie im Pelargonidin besitzen (18 a).

III. CO-Pigmente.

a) Einfluß der CO-Pigmente auf die Farbe der Pflanzenteile.

Wie unter II. gesagt, hängt die Farbe der Anthocyane sehr stark von der Wasserstoffionenkonzentration ab. Sind in der Blüte noch CO-Pigmente vorhanden (16 a), so ist deren Anwesenheit von wesentlichem Einfluß auf die Farbnuance. Z. B. besitzen Flavon- und Flavonolglucoside gegenüber den Anthocyanen CO-Pigmentwirkung. Es zeigten auch 1916 schon *Willstätter* und *Zollinger* (16 a), daß die Farbe einer Oenin-Lösung nach Zugabe von Tannin intensiver und blauer wird. Während obgenannte Substanz in der Tat für Oenin und Malvin spezifisch ist, gibt es noch für andere Anthocyane CO-Pigmente. So ist das Glucosid von 2-Oxy-xanthon (22 a) ein kräftig wirkendes CO-Pigment für Cyanin, nicht aber für Mekocyanin.

Offensichtlich bilden sich wenig beständige Komplexe und zwar in den Blüten selbst, was dann z. T. die Farbvariationen bedingt. Bei der Fuchsie enthält die violette innere Blüte etwas Tannin und ist vor allem deswegen von der roten äußeren verschieden. Durch Amylalkohol kann das Tannin dem sauren Extrakt entzogen werden, wodurch seine Anwesenheit nachgewiesen ist. Das

englische Forscherpaar *Robinson* nimmt an, daß weniger die Acidität des Zellsaftes für die verschiedenen Färbungen von Gartenvarietäten maßgebend ist, als vielmehr die Bildung von Komplexen der Anthocyane mit organischen Substanzen oder mit Eisen. Eine Ausnahme jedoch bildet Primula sinensis, deren magentafarbene und blaue Varietäten dasselbe Anthocyan enthalten. Es spielen hier nun offenbar genetische Faktoren mit; die viel intensiver gefärbten magentafarbenen Individuen dürften den modifizierenden Faktor in zu geringer Menge enthalten (*Robinson,* l. c.).

Bei Dahlia variabilis, Pelargonium, Tulipa und anderen Pflanzen wirkt ein elfenbeinfarbenes Flavon als CO-Pigment (23) für die Anthocyane.

b) Die hauptsächlichsten CO-Pigmente.

G. M. und *R. Robinson* (l. c.) haben die CO-Pigmentwirkungen einer Reihe von Naturstoffen untersucht, wovon folgende Angaben entnommen seien. Die hauptsächlichsten CO-Pigmente in der Natur sind zweifellos Tannin und Glucoside der Flavone. Aber auch andere Oxycarbonylverbindungen, und sogar Alkaloide, können gelegentlich ähnliche Einflüsse auf die Farbe der Blüten haben (24 a).

Ohne Einfluß auf die Farbe verdünnter saurer Lösung von Oeninchlorid sind in kleinen Konzentrationen: Alanin, Asparagin, Nicotin, Chinolinsäure, Anthranilsäure, m- und p-Aminobenzoesäure, Phtalsäure, Benzilsäure, Glucose, Maltose, Stärke, Inulin, Methylglycosid, Euxanthinsäure, Helicin, Pyridin, 2,4-Dioxy-chinolin, Brenzcatechin, Hesperidin u. a. m.

Schwach bläuend wirken auf Oenin: Tyrosin, 2-Oxy-3-naphtoesäure, Protocatechualdehyd, Pyrogallol, Salicylsäure, p-Oxybenzoesäure, Baptisin, 2-Oxy-anthrachinon, β-Methyl-glucosid, β-Naphtolglucosid, Catechin.

Mäßig bläuend wirken auf Oenin: m- und p- Oxybenzaldehyd, β-Resorcylsäure, Gentisinsäure, Protocatechusäure, Vanillin, Aloin, Quercitrin, 2-Oxy-xanthon-glucosid.

Stark bläuend wirken auf Oenin (auch auf Chrysanthemin und Malvin): Aesculin, Gallussäureäthylester, Tannin und besonders 2-Oxy-xanthonglucosid. Rubin, Quercetrin, Papaverin und Chinaldin. Chinolin nicht.

Sehr wenig beeinflußbar durch CO-Pigmente sind die Pelargonidin-glucoside (*Robinson,* l. c.).

c) Physiologische Bedeutung der CO-Pigmente.

Die CO-Pigmente stabilisieren offensichtlich die Anthocyane gegen photochemische Zersetzung.

G. M. und *R. Robinson* (l. c.) bringen damit in Zusammenhang, daß im Winter gesammelte Blüten besonders reich an Beimischungen sind, und sie äußern die Vermutung, daß die komplexen Typen besonders dann entstehen, wenn das Pigment lang in situ bleibt.

d) Der Einfluß der CO-Pigmente auf die Verteilungszahl.

Die Untersuchung des Einflusses von CO-Pigmenten auf die Verteilungszahl von Anthocyanen zwischen Isoamylalkohol und 0,5 %iger HCl ergab für Lösungen von Chrysantheminchlorid und Oeninchlorid eine starke Wirkung des Zusatzes von Papaverinhydrochlorid, während Narkotin nur wenig wirkt.

e) Einfluß der CO-Pigmente auf das Absorptionsspektrum der Anthocyane.

Papaverinhydrochlorid hat hier ebenfalls eine starke Wirkung, während Narkotin einen viel geringeren Einfluß auf das Absorptionsspektrum der unter III. d) angeführten Anthocyane hat (25 a).

IV. Komplexsalzbildung mit Eisensalzen (26 a).

Die Farbbildung durch Eisen (III)-Salze kann in situ durch die Eisenchloridreaktion gezeigt werden.

Alle Benzo-pyryliumverbindungen, die in Stellung 2 eine unverschlossene Brenzcatechin- oder Pyrogallol-gruppierung tragen, geben eine in Wasser violette, in Alkohol rein blaue Färbung.

Als Grund der Farbenbildung kann die Ferriphenolatsalzbildung angenommen werden (27 a).

V. Genetische Untersuchung der Blütenfarben.

Genetische Untersuchungen über den Chemismus der Blütenfarben sind bisher nur wenige ausgeführt worden. Ausführlich behandelt eine Arbeit von *W. I. C. Laurence* und *R. Scott-Montrieff* (130) die Blütenfarbe von Dahlia variabilis.

Mit Ausnahme von Dahlia variabilis können die Dahlia-Species in zwei deutlich abgrenzbare Gruppen eingeteilt werden.

Gruppe I, mit magentafarbenen Blüten nebst elfenbeinfarbigen Varietäten;

Gruppe II, mit orange bis scharlachroten Blüten nebst gelben Varietäten.

Dahlia variabilis wird aber auf Grund der folgenden Untersuchungen als Kreuzungsprodukt von Angehörigen der beiden Gruppen aufgefaßt. Genetische Untersuchungen an dieser Pflanze ergaben, daß vier Hauptfaktoren die Blütenfarbe bestimmen:

Zwei Faktoren (I und Y) liegen den elfenbeinfarbenen und gelben Flavonen, die zwei weiteren (A und B) den Anthocyanpigmenten zugrunde. Jeder der Faktoren A, B, I und Y ist tetraploid und ungleichwertig.

Flavon:
a) Gelb = (Y)
b) Elfenbein = (I)

Anthocyan:
a) helltönige Anthocyan-pigmentierung: Faktor A
b) dunkle Anthocyan-pigmentierung: Faktor B

Die Faktoren A und B liegen entweder als Cyanin oder Pelargonin, oder als Gemisch beider in der Blüte vor. Es ist aber fraglich, ob Faktoren bestehen, die in dem Sinne ganz spezifisch sind, daß sie nur die eine Farbstoffkomponente (Cyanin bezw. Pelargonin) hervorbringen.

Die verschiedenen Blütenfarben sind das Ergebnis von Mischungen der Anthocyan- und Flavonpigmente in verschiedenen Verhältnissen und absoluten Mengen (Intensitäten).

Ein fünfter Faktor (H) verhindert die Bildung von gelbem Flavon und gibt so Anlaß zur Entstehung von primelartigen Färbungen.

Ein weiterer Faktor, der die Bildung von elfenbeinfarbenem Flavon verhindert, wird für wahrscheinlich gehalten.

Die Wechselwirkung zwischen den die Blütenfarben bestimmenden Faktoren kann zur teilweisen oder vollständigen Unterdrückung bestimmter Pigmente führen. Im allgemeinen erweisen sich aber die Flavone den Anthocyanen überlegen, insofern nämlich, als erstere die letzteren stärker zu unterdrücken vermögen als umgekehrt.

Mittels qualitativer Proben wurde das Vorkommen und die Vergesellschaftung der einzelnen Farbstoffe in den bei den Züchtungsversuchen erhaltenen Individuen bezw. in Mutanten untersucht und festgestellt. Dabei wurde, außer den Diglucosiden Cyanin und Pelargonin, das Vorkommen von zwei Monoglucosiden des Cyanidins und Pelargonidins erstmals nachgewiesen, nämlich Cyanidin-3-monoglucosid und Pelargonidin-3-monoglucosid. Als Flavone treten Apigenin und ein bis jetzt noch nicht befriedigend identifizierter gelber, mit dem Apigenin isomerer Farbstoff auf.

Bei der Betrachtung des Verhältnisses, in dem Flavon und Anthocyane hinsichtlich ihres Vorkommens in den Blüten zueinander stehen, fällt auf, daß Verschiedenheiten im Flavongehalt eng verbunden sind mit Verschiedenheiten im Gehalt und in der

Natur der Anthocyane. So wurde gefunden, daß bei erhöhtem Apigeningehalt Cyanin vermindert ist, hoher Gehalt an gelbem Flavon mit verminderter Menge an Pelargonin verbunden ist. Aus den Kreuzungsexperimenten ist weiter ersichtlich, daß Einführung von gelbem Flavon in flavonfreie, nur Cyanin führende Typen Anlaß zum teilweisen oder vollständigen Ersatz des Cyanins durch Pelargonin gibt. Gelbe Flavone unterdrücken die Wirksamkeit gleichzeitig vorhandener Anthocyane, und zwar mehr diejenige des Cyanins als des Pelargonins — Verlust der Gelbfärbung — infolge von Mutation oder infolge der Gegenwart des die Bildung von gelbem Flavon verhindernden Faktors H — verleiht im Gegensatz dazu dem Cyanin Übergewicht über Pelargonin.

Elfenbeinfarbenes Flavon wirkt in Blüten, die durch Cyanin gefärbt sind, insofern als kräftiges CO-Pigment, als es ein stärkeres Blau des Farbtones bewirkt. Diese Wirkung als CO-Pigment ist im Falle von Pelargonin als Hauptpigment beträchtlich schwächer.

Gelbes Flavon wirkt bei keinem der beiden Anthocyanine als CO-Pigment.

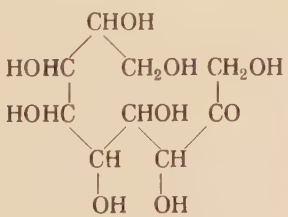
Die Pigmentbildung ist in ihrem eigentlichen Wesen noch völlig unklar; alle Annahmen darüber können zur Zeit nur hypothetisch sein.

B) Aufbau des Anthocyansystems.

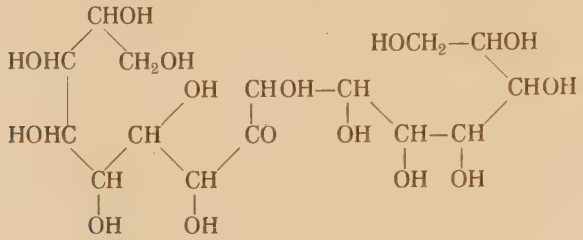
Allgemeines.

Nach einer Theorie von *R. Robinson* (19 a) baut sich das Anthocyansystem aus zwei Hexose- und einem Triosemolekül auf.

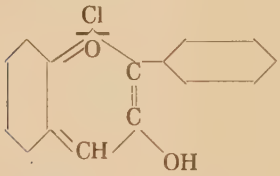
Zuerst kondensiert sich die Hexose und Triose zu einer Verbindung der nebenstehenden Formel:



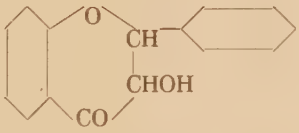
Wenn sich nun mit diesem Kondensationsprodukt ein neues Molekül, Glucose, verknüpft, so ergibt sich das System *):



Durch Wasserabspaltung und Redox-Prozesse gelangt man dann zu den Flavonen, Flavonolen und Anthocyanidinen und auch zu den Catechinen:



Anthocyanidinchlorid



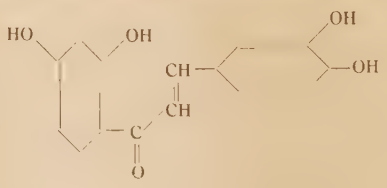
Catechin

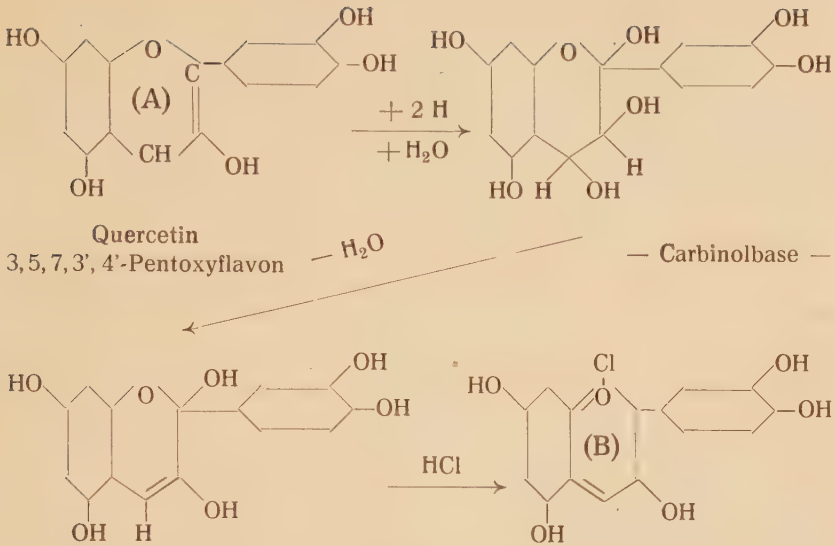
I. Zusammenhang zwischen Flavonen und Anthocyanen.

Daß wirklich ein biologischer Zusammenhang zwischen Flavonen und Anthocyanen besteht, ergibt sich aus folgenden Betrachtungen.

Es gibt nur eine beschränkte Zahl von Typen, die in gleicher Weise in der Anthocyan- wie in der Flavonreihe wiederkehren. Die Reduktion des Quercetins (A) zu Cyanidinchlorid (B) gelingt nach *Willstätter* und *Mallison* (6) mittels Magnesium und alkoholischer Salzsäure (vergl. 7 a).

*) Ein Zwischenglied dieser Kondensation liegt im Butein vor:





Aus einer Reihe von Versuchen scheint hervorzugehen, daß in der Pflanze zwischen den beiden Farbstoffen eine entsprechende Beziehung besteht. *Everest* und *Hall* (8 a) stellen nämlich fest, daß in manchen Blütenblättern vor dem Auftreten von Anthocyanen bereits Flavonol vorhanden ist, aus dem sich dann im Gang der Entwicklung das Anthocyan bildet [*Guillermond* bestätigt den Befund] (9 a). Nach *Decker* (13 a) soll *Everest* auch in einem purpurschwarzen Stiefmütterchen neben dem Delphininderivat, dem Violanin, das korrespondierende Flavonol Myricetin gefunden haben. *Klein* und *Werner* (10) haben weiter eine reziproke Beziehung zwischen dem Flavon und Anthocyan im Goldlack experimentell beweisen können. *Scott-Moncrieff* hebt aber hervor (11), daß nur im braunen Goldlack und in der roten Rose die nebeneinander vorkommenden Anthocyane und Flavonole wirklich nahe miteinander verwandt sind.

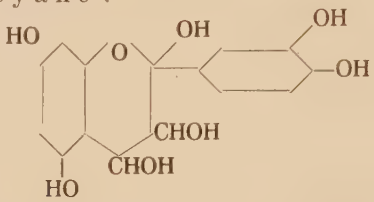
Im Gegensatz zu den vererbungstheoretischen Erwartungen von *Wheldale* (12 a) enthalten die magentafarbenen Blüten von Antirrhinum majus kein Derivat des Apigenins, sondern das Antirrhininchlorid, ein Pentoseglycosid des Cyanidins, das sich also vom Quercetin ableitet.

Reduktion einiger Flavonfarbstoffe zu Anthocyanidinen.

Kaoru Kondo (11 a) reduzierte folgende Flavonfarbstoffe mit Natriumamalgam und Salzsäure zu Anthocyanidinen: Galangin, Baicalein, Quercetin und Myricetin zu Galanginidin-, Baicaleinidin-, Cyanidin- und Delphinidinchlorid; Wogonin, Kämpferid, Rhamnetin und Isorhamnetin zu Wogonidin-, Kämpferidin-, Rhamnetinidin- und Paeonidinchlorid.

II. Vorstufe der Anthocyane—„Leukoanthocyane".

G. M. und *R. Robinson* (13 a) haben eine interessante Vorstufe der Anthocyane aufgeklärt, die denselben Oxydationswert besitzt wie die zuerst von *Rosenheim* (13 a) entdeckten, weitverbreiteten „Leukoanthocyane".



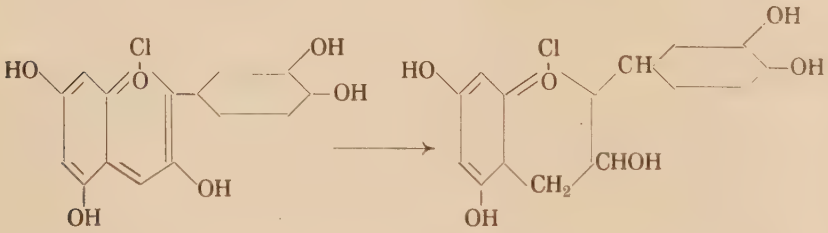
Von *Robinson* ist vorstehende Formel für das „Leukoanthocyan" des Cyanidins vorgeschlagen worden. Es geht durch Wasserabspaltung direkt in eine Pseudobase des Cyanidins über und stellt — wie alle Stoffe dieser Reihe — eine farblose, wasserlösliche Substanz dar *).

III. Stufenfolge der Anthocyanfarbstoffe.

Die Stufenfolge der Anthocyanfarbstoffe geht also über Flavonol ⟶ Flavon ⟶ Anthocyanpseudobase [Anthocyan] ⟶ ⟶ Catechin (14 a) **).

Entstehen also die Anthocyane durch Reduktion von Flavonen, so verdient in diesem Zusammenhange — wie schon erwähnt wurde — auch die Tatsache Beachtung, daß als Reduktionsprodukte der Anthocyane die Catechine erscheinen.

Es gelang *Freudenberg* (15 a), Cyanidinchlorid zu rac-Epicatechin in vitro zu reduzieren:



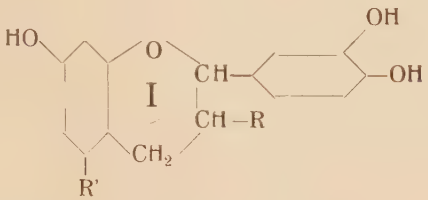
*) *Robinson* (l. c.) hat gefunden, daß fast in allen von ihm und seinen Mitarbeitern untersuchten Pflanzenteilen farblose Anthocyanvorstufen enthalten sind.

**) Nach *P. Karrer* (28 a) vollzieht sich der Übergang in die Anthocyanstufe nur dort, wo die entsprechenden Vorstufen vorhanden sind und nur während der Organentwicklung.

IV. Anthocyanidole und Hydroanthocyanidine.

Bisher sind 3 Anthocyanidine zu den entsprechenden Catechinen (Anthocyanidolen) hydriert worden (*Freudenberg*, l. c., A. *518*, 37, 1935). Diese 3 Catechine sind — unter Vorschlag neuer Namen — folgende (20 a):

Aus Cyanidin erhält man Cyanidol (in I sind R und R' = OH).



Aus Fisetinidin erhält man Fisetinidol, hypothetisches Quebrachocatechin (R = OH, R' = H).

Aus Butinidin erhält man Butinidol (R und R' = H).

Da in den beiden letzten Fällen die rohen Catechine als Acetylderivate isoliert werden mußten, die dann aber entacetyliert wurden, wählte *Freudenberg* später acetylierte Anthocyanidine als Ausgangsmaterial. Es ergab sich dabei, daß die Acetylierung der Anthocyanidinsalze nicht glatt verläuft, sondern oft mehrere Acetylierungsprodukte höherer Molekulargewichte lieferte. In der Regel führte die Hydrierung dieser Acetylderivate bisher nicht zu den Acetylcatechinen, sondern blieb auf einer Zwischenstufe stehen, die er *HYDROANTHOCYANIDINE* nennt.

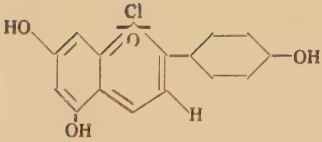
Diese verwandeln sich bei der Abspaltung der Acetylgruppen in amorphe Gerbstoffe, können also möglicherweise in der Natur vorkommen (21 a).

C) Anthocyantypen.

I. Die Anthocyanidintypen, von denen sich die natürlichen Anthocyane ableiten.

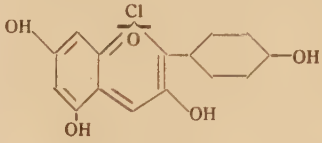
Die Zahl der Typen von natürlichen Anthocyanidinen ist noch geringer als sie z. B. in den verschiedenen Gruppen der Anthoxanthine ist. Die meisten bekannten Anthocyanidine leiten sich vom Pelargonidin, Cyanidin oder Delphinidin ab. Wir können folgende Grundtypen unterscheiden:

A Apigenidinchlorid



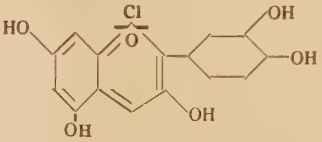
5, 7, 4'-Trioxy-2-phenylphenopyryliumchlorid

B Pelargonidinchlorid



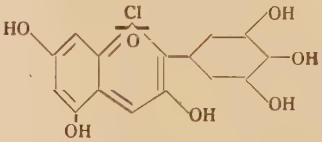
3, 5, 7, 4'-Tetraoxy-2-phenyl-phenopyryliumchlorid

C Cyanidinchlorid



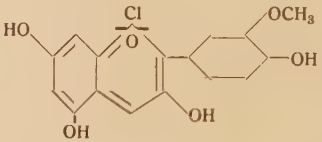
3, 5, 7, 3', 4'-Pentoxy-2-phenyl-phenopyryliumchlorid

D Delphinidinchlorid



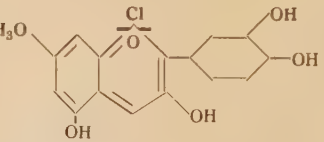
3, 5, 7, 3', 4', 5'-Hexaoxy-2-phenyl-phenopyryliumchlorid

E Paeonidinchlorid



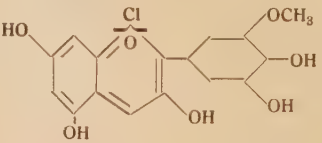
3, 5, 7, 4'-Tetraoxy-3'-methoxy-2-phenyl-phenopyryliumchlorid

F Peltogynidinchlorid



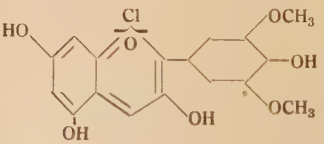
3, 5, 3', 4'-Tetraoxy-7-methoxy-2-phenyl-phenopyryliumchlorid

G Petunidinchlorid



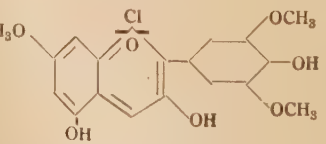
3, 5, 7, 4', 5'-Pentoxy-3'-methoxy-2-phenyl-phenopyryliumchlorid

H Syringidin- od. Malvidinchlorid



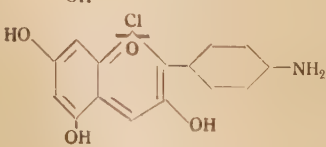
3, 5, 7, 4'-Tetraoxy-3', 5'-dimethoxy-2-phenyl-phenopyryliumchlorid

I Hirsutidinchlorid



3, 5, 4'-Trioxy-7, 3', 5'-trimethoxy-2-phenyl-phenopyryliumchlorid

K Betanidinchlorid



3, 5, 7-Trioxy-4'-amino-2-phenyl-phenopyryliumchlorid

II. Die Zuckerverbindungen.

Meistens sind die natürlich vorkommenden Anthocyane Mono- oder Diglycoside dieser oben aufgeführten Anthocyanidine. Man hat bisher Glucose, Rhamnose und Galaktose als Spaltprodukte nachgewiesen. Welcher Art die Disaccharidreste sind, entzieht sich noch unserer Kenntnis. Die Glycosidierung ergibt aber eine relativ große Variationsmöglichkeit, da Stellung und Natur des Zuckers verschiedenartig sein können.

Der Grundtyp ist das 3-Monosid*).

In den diglycosidischen Farbstoffen können die beiden Zuckerreste an verschiedenen OH-Gruppen haften oder in Form einer Diglycosidgruppe das Hydroxyl-3 verschließen. Die 5-Stellung ist erst sekundär besetzt, wie aus der Tatsache folgt, daß einfache 5-Monoside in der Natur nicht vorkommen **).

III. Abbau der Anthocyane.

Für die Feststellung der Natur eines Anthocyans hat man heute in der Hauptsache drei Verfahren zur Verfügung (28 a):

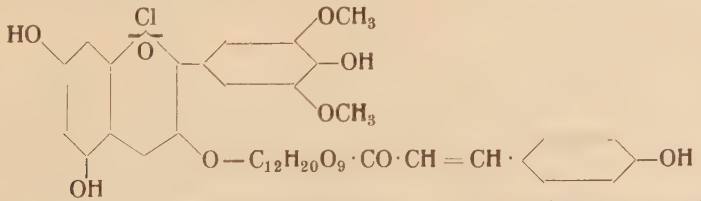
1. Alkalischmelze,
2. Abbau mit Barytwasser oder mit verdünnter Natronlauge,
3. Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd.

Die erste Methode eignet sich insbesondere zum Nachweis des Phloroglucinrestes, während die in 2-Stellung des Pyryliumkerns stehende aromatische Gruppe in der Regel besser durch den Baryt- oder Perhydrolabbau gefaßt werden kann (*Karrer* l. c.).

Die Stellung der Zuckerkomponente kann gleichfalls in der üblichen Weise entschieden werden (Perhydrol) oder durch Vergleich mit reinem, natürlichem oder synthetischem Anthocyan bekannter Zusammensetzung (22 a).

---

*) Negretein ist ein 3-Biosid — 3-Methyl-pentose(isorhodeose)-glucosid des Malvidinchlorids:



Malvin Iso-rhodeoseglucose p-oxy-zimtsäure vergl. (99)

**) Über die verwandtschaftlichen Beziehungen der Anthocyanine vergleiche (30).

IV. Verteilungszahl.

Die Entscheidung, ob ein Anthocyan dem Mono- oder Disaccharidtypus angehört, läßt sich meist durch die Ermittlung der Verteilungszahl des Farbstoffes zwischen Amylalkohol und verdünnter Salzsäure feststellen. Anthocyanidindiglycoside werden der wässrigen Lösung durch Amylalkohol meist nur in Mengen von 1—2 % entzogen. Erläuternde Angaben vergl. (28 a) und (29). Die Verteilungszahl kann aber auch verwendet werden zur Prüfung der Anthocyane auf ihre Reinheit. Enthält z. B. ein Diglycosid oder ein Monoglycosid eine Beimengung von Anthocyanidin, selbst Spuren, so erfolgt von der ersten zur zweiten Ausschüttelung der salzsauren Lösung mit Amylalkohol ein sprungweises Sinken der Verteilungszahl:

z. B.	Oenin	Verteilungszahl	10,2
	Oenidin	Verteilungszahl	100,0 etc.

vergl. (100).

Wie unter A III d) angeführt, üben CO-Pigmente Einflüsse auf die Verteilungszahl aus (25 a).

V. Zerlegung der Anthocyane.

Robinson (22 a) zerlegt gewöhnlich die Anthocyane, indem er das Glycosid 30 Sekunden lang mit 15 %iger HCl kocht.

VI. Synthesen von Anthocyanidinen und Anthocyanidinglycosiden.

Die fruchtbarste Synthese für Anthocyanidine besteht in der Kondensation von ortho-Oxyaldehyden mit Acetophenon bezw. Acetophenonderivaten.

Das Verfahren geht auf *Perkin*, *Robinson* und *Turner* (84) zurück, wurde aber erst von *R. Robinson* in den letzten Jahren so ausgebaut, daß es sich zum Aufbau fast jedes beliebigen Anthocyanidinfarbstoffes eignet.

Da in jüngster Zeit ausführliche und zusammenfassende Referate erschienen sind (89), will ich auf dieses Gebiet der Anthocyanfarbstoffe nicht näher eintreten. Die Synthesen sind bei den jeweiligen Pflanzen auf der Tabelle in Sperrdruck zitiert.

VII. Die spektrographische Untersuchung der Anthocyane.

Der Japaner *S. Hattori* (101) untersuchte spektrographisch die Flavone, also die den Anthocyanen nächste Farbstoffklasse *). Es zeigte sich dabei, daß zwischen der Hydroxylsubstitution und der Lichtabsorption regelmäßige Zusammenhänge vorhanden sind.

*) Vergl. Pflanzenanalyse Klein II. 851 *Rupe* und *Schärer* (4 a).
Vergl. Pflanzenanalyse Klein II. 941 *P. Karrer*.

Die Angaben von *Willstätter* (102) über die Absorptionsverhältnisse bei den Anthocyanen, sowie diesbezügliche Beobachtungen *Tsakalotoos* (103) sind nur von qualitativer Natur und auf den sichtbaren Teil des Spektrums beschränkt.

In neuerer Zeit hat *S. A. Schou* (104) über die Absorptionsspektra von Pelargonidin, Cyanidin, Paeonidin, Delphinidin und Syringidin berichtet. Es dürfte aber noch nicht möglich sein, aus diesen Arbeiten irgend welchen regelmäßigen Zusammenhang zwischen Lichtabsorption und Konstitution herzustellen.

Kozo Hayashis Untersuchungen (105) über die Spektrographie der beinahe 60 synthetischen sowie natürlichen Benzopyryliumfarbstoffe vom Anthocyanidintypus machen es dann einigermaßen möglich, aus den durch die Zahl und Stellung der Hydroxylsubstitution bedingten Absorptionsverhältnissen dieser Farbstoffe gewisse Regelmäßigkeiten herauszugreifen. Die untersuchten Farbstoffe zeigen mindestens 2, öfters bis 5 Absorptionsbänder, deren erstes immer wohl entwickelt und deutlich im sichtbaren Gebiet des Spektrums steht. Bei diesem Band ist jedoch die Lageverschiebung, die durch Hydroxylsubstitution — bezw. CH_3O — am Farbstoffmolekül hervorgerufen wird, zumeist nicht erheblich (106). Z. B. liegt bei den ähnlich konstituierten Substanzen Pelargonidin, Cyanidin, Delphinidin das Band fast an gleicher Stelle, sodaß es nicht angängig ist, nur unter Berücksichtigung der Absorption im sichtbaren Gebiet die natürlichen Farbstoffe voneinander zu unterscheiden. Für die spektrochemische Charakterisierung ist somit die gesamte, für jedes Anthocyanidin eigentümliche Kurvengestalt von Bedeutung; es genügt nicht, nur die Absorption im sichtbaren Gebiet zur Identifizierung heranzuziehen. Zudem sind die Zusammenhänge zwischen Konstitution und Absorptionsspektrum der Oxyflavyliumchloride sehr verwickelt.

Zum Zweck der Erforschung des Einflusses der Zuckerbindung auf die Lichtabsorption zieht *Kozo Hayashi* (107) einige natürliche Anthocyanine zur Untersuchung heran.

T. Tasaki (109) und *S. Hattori* (110) machten die Beobachtung, daß die Flavonolfarbstoffe, in welchen das 3-Hydroxyl durch Zuckerrest besetzt ist, ein von dem nicht glycosidischen Körper stark abweichendes Absorptionsspektrum geben. Aus *Tasakis* Äußerungen (111) geht dann aber hervor, daß Cyanin und Pelargonin mit Cyanidin bzw. Pelargonidin beinahe gleiche Absorptionsmaxima zeigen.

Um diesen Sachverhältnissen nachzugehen, studiert nun *Kozo Hayashi* (107) die Absorptionsspektra von Pelargonin, Cyanin, Chrysanthemin (112) und Awobana-anthocyanin (97) und vergleicht dieselben mit denen der entsprechenden Aglukone. Die Resultate zeigen, daß sich die 3 Typen nicht mit Sicherheit voneinander unterscheiden lassen, wenn man lediglich die Absorptions-

maxima in Betracht zieht. Trotzdem kann aber wahrgenommen werden, daß die Zuckergruppe nicht nur in 3-, sondern auch in 5-Stellung des Flavyliummoleküls nicht unbedeutende Einflüsse auf das Absorptionsspektrum ausübt. In praktischer Verwertung dieser Tatsachen gelingt es *Hayashi* (107), das unbekannte Anthocyan von Hyazinthus orientalis L. aus spektrographischen Daten als Delphinidinglucosid zu bestimmen.

VIII. Die Verbreitung der natürlichen Anthocyane

geordnet nach Agluconen und steigendem Zuckergehalt.

A. APIGENIDIN.

5,7,4'-Trioxy-2-phenyl-pheno-pyryliumchlorid

Apigenidin-5-glucosid = Gesnerin 1) **2)** *)
Gesnera cardinalis
Gesnera (fulgens?) **)

B. PELARGONIDIN.

3,5,7,4'-Tetraoxy-2-phenyl-pheno-pyryliumchlorid.

Pelargonidin-3-biosid **4a)**
Anemone cornaria „St. Brigid"
Begonia spec.
Campanula Medium — Glockenblume
Clerodendron fallax (Bl.) ***)
Columnea (Banksii?) (Bl.)
Delphinium nudicaule splendens — Rittersporn
Gloxinia spec. „Reading Scarlet"
Gloxinia spec. „Beacon"
Gloxinia spec. „King George"
Meconopsis cambrica fl.-pleno (Bl. orange)
Papaver nudicaule — Mohn (Bl. orange)
Papaver orientale bracteatum „Queen Alexandra" (Bl. rosa) (Cyanidin-3-biosid in den dunklen Punkten der Blütenblätter)
Phaseolus multiflorus — Bohne (Bl.) (C)
Phaseolus vulgaris (Bl.) (C)
Sophronitis grandiflora
Tropaeolum majus — Kapuzinerkresse (C, D) 3)
Tulipa Gesneriana L. ****) (C)

---

*) Fette Zahl in Klammer bedeutet Zitat der Synthese.

**) Fragezeichen hinter einem in Klammer gesetzten lateinischen Pflanzennamen bedeutet, daß der betreffende Namen im Index Kewensins nicht angeführt ist, daß also die botanische Bezeichnung unklar ist.

***) (Bl.) = Blüte.

****) Die meisten Sorten der Tulpen haben als Hauptanthocyan Pelargonidin-3-biosid gemischt mit etwas Cyanidin-3-biosid und Delphinidindiglycosid. Ausführliche Angaben siehe Biochem. J. 25, 1694 (1931).

Pelargonidin-3-glycosid

Berberis vulgaris — Berberitze (Frucht)
Dianthus barbatus — Nelke (C)
Musa coccinea

Pelargonidin-3-monoglycosid = Callistephin (Chrysanthemin)

Callistephus chinensis Nees. — Sommeraster 3)
Dianthus Caryophyllus „Nigger" — Nelke 4) 4 b) 5)
Dianthus Caryophyllus „Topsy"
Dianthus Caryophyllus „Mary-Allwood"
Fragaria virginiana — Erdbeere

Pelargonidin-3-rhamnoglycosid

Gloxinia spec. „Carter's Invincible Pride" **7)**

Pelargonidin-glucosid = Mekopelargonin

Papaver Rhoeas — Klatschmohn (Bl.) (C)

Pelargonidin-3-glucosid = Pharbitidin = Hederacein

Pharbitis Nil Chois. „Morning Glory" — Japanische Winde (C, E) 8) 9)
Lychnis chalcedonica — Lichtnelke

Pelargonidin-3-galactosid

Fragaria vesca — Erdbeere **7)**

Pelargonidin-3-pentoseglycosid

Amherstii nobilis
Anthurium Scherzerianum (C in Blatt)
Antirrhinum majus „Defiance" — Löwenmaul (Bl.)
Cotoneaster Simmonde (C)
Gesnera zebrina discolor
Gesnera hirsuta isoloma
Ilex aquifolium — Stechpalme (rote Fruchthaut)

Pelargonidin-3,5-dimonosid

Clarkia elegans (H)
Dahlia spec. (verschiedene Arten) (C, D)
Dianthus Caryophyllus „Improved Ward" — Nelke
Fuchsia triphylla (Bl.) (karminrote Unterseite der Blüte enthält Malvidinderivat)
Gladiolus gandavensis
Hyacinthus orientalis „Queen of the Pinks"
Impatiens Holstii — Balsamine (Bl. orangerote Art) (komplex) (E)
Matthiola incana
Phlox spec. „Jules Sandean"
Salvia splendens Grahami — Salbei (3)
Zinnia spec. (Bl.) (E, H)

Pelargonidin-3,5-diglucosid = Pelargonidin (= Punicin?) = Monardin**) (34)
Pelargonium spec. (H) 12) 13) 14)
Punica Granatum L. — Granatapfelbaum (Bl.) (D)

Pelargonidin-3-diglucosid (p-Oxyzimtsäure, Malonsäure) = Monardaein**) = Salvianin
Monarda didyma L. — Goldmelisse (Bl.) 15) 16) **17)** 18)
Salvia Coccinea L.
Salvia splendens Ker.-Gawl. (Bl.)

Pelargonidin-diglycosid
Lathyrus odoratus — Sweet Pea*) (C)

Pelargonidin-derivat
Raphanus sativus L. — Radieschen (Wurzel)

C. CYANIDIN.

3,5,7,3',4'-Pentoxy-2-phenyl-pheno-pyryliumchlorid

Cyanidin-3-gentiobiosid = Mekocyanin
Papaver Rhoeas L. — Klatschmohn (D) 19) **20) 21)**

Cyanidin-3-pentoseglycosid = Keracyanin = Antirrhinin = Prunicin
Antirrhinum majus „Monarch" — Löwenmaul (Bl.) 11)
Linaria vulgaris Mill. — Leinkraut (Bl.)
Prunus Cerasus L. — Kirsche 22)
Prunus communis — Mandel (Fruchthaut) 22) 24)
Prunus domestica — Zwetschge
Prunus institia L. — Pflaume (Fruchthaut) 22) 24)
Prunus spinosa — Schwarzdorn

Cyanidin-3-pentoseglycosid
Allium Cepa — Küchenzwiebel
Berberis Aquifolium — Berberitze (Blätter)
(Beeren enthalten D, G, H)
Caladium bicolor
Calceolaria spec.
Chrysanthemum spec. (blaurote Varietäten) (komplex)
Cotoneaster frigida (Beere)
Cydonia japonica — Feuerbusch (Bl.) (B)

---

*) Außer diesen kommen in den zahlreichen Gartenvarietäten noch verschiedene andere Anthocyane vor, siehe Biochem. J. *25*, 1699 (1931) und *26*, 1657 (1932).

**) Monardin entsteht, wenn man Monardein verseift, also die p-Oxyzimtsäure abspaltet. *Karrer* und *Widmer*, Helv. *10*, 68 (1927).

Dianthus spec. — Nelke (rote Bl.)
(alpine Art „Bee's Ruby" enthält Cyanidin-3-saccharid, verschiedene andere Arten enthalten Cyanidin-3,5-dimonosid)
Hyacinthus spec. (farbige Stempel)
Impatiens biflora — Balsamine (junge Blätter)
Lilium umbellatum erectum
Lilium umbellatum splendens
Poinsettia euphorbia pulcherrima (rote Blätter)
Pyracantha coccinea Lalandei
Ribes sanguineum (Bl.)

Cyanidin-3-galactosid = Idaein

Fagus silvatica L. — Rotbuche (Blatt) 26)
Pyrus Malus L. „Grimes-Golden-Jonathan" — Apfel 27)
Pyrus Malus L. „Stayman-Winesap" **28)**
Vaccinium Vitis-Idaea L. — Preisselbeere (Fruchtschale) (E)

Cyanidin-3-glucosid = Chrysanthemin = Asterin = Sambucin (?) = Kuromamin **24)**

Aster chinensis — Sommeraster (Bl.)
Chrysanthemum indicum — Wintermuster (Bl.) 3)
„Kuro-Mame" — Sojabohne 37)
Rhododendron indicum
Rubus fruticosus L. — Brombeere
Sambucus nigra L. — Holunder 13) 29) 31) 32) 33) **24)**

Cyanidin-3-glycosid (Pentose) = Hiviscin

Hibiscus Sabdariffa L. — Karkade (Kelch) 36)

Cyanidin-3-glycosid

Acalypha hispida
Aesculus Hippocastanum — Roßkastanie (Bl.)
Ardisia crispa (Beere)
Astilbe gloria purpurea
Berberis Farreri — Berberitze (Frucht)
Chrysanthemum coronarium
Chrysanthemum tricolor
Cytisus scoparius (Bl.)
Erica gracilis (Bl.)
Helianthemum vulgare — Sonnenröschen (Bl.)
Hieracium lima (gefleckte Blätter)
Lotus corniculatus — Hornklee (rote Tupfen)
Plumbago (carpentae?) (rötliche Bl.)
(blaue Blüten enthalten D, H, G?)
Prunus Persica — Pfirsich (Fruchthaut)
Pyrethrum spec. „Countess Poulett"
Pyrethrum spec. „Mrs. James Leak"
Pyrethrum spec. „Sutton's Blue Red"

Pyrus acerba floribunda
Rhododendron ponticum und davon abgeleitete rosa Formen
Rhododendron yannense
Thunbergia spec. (Bl.)
Viburnum Tinus Laurustinus
Vitis vinifera — Weinrebe (H) 80) **81)**

Cyanidin-3-monosid

Acer dissectum atropurpureum — Ahorn (Blatt)
Acer dissectum versicolor
Acer campestre Schwedleri
Acer palmatum atropurpureum
Allium narcissiflorum
Ampelopsis hederacea — Jungfernrebe (Blatt)
Chrysanthemum spec. (braunrote Varietäten) (komplex)
Convolvulus sepium — Winde (Bl.)
Dianthus barbatus — Nelke
Dianthus caryophyllus „Nigger"
Dianthus caryophyllus „Topsy"
Dianthus spec. „Sweet William"
Ficus Carica — Feigenbaum (Frucht)
Geum chiloënse „Mrs. Bradshaw"
Geum chiloënse „Orange Queen"
Helichrysum bracteatum (Bl.)
Prunus Avium L. — Süßkirsche (Fruchthaut)
Prunus communis „Rivers Early" — Mandel (Fruchthaut)
Prunus Pissardi
Ribes Grossularia — Stachelbeere
Rhododendron indicum (lachsrot)
Stachys sylvatica
Weigelia Diervilla hybrida „Eva Ratke"

Cyanidin-3-biosid

Alstroemeria aurantiaca
Begonia spec. verschiedene Arten (Bl.)
Bellis spec. — Gänseblümchen
Crataegus Oxyacantha fl.-pleno rosea — Weißdorn (Bl.) (in den Beeren Cyanidin-glycosid)
Dactylis glomerata L. — Knäuelgras
Dielytra spectabilis — Frauenherz
Erysinum linifolium
Fritillaria Robertianum — Storchschnabel (Blatt und Stengel) (H)
Gladiolus spec. (Bl.)
Hedera Helix — Epheu (Beeren und Stengel)
Heucheria sanguinea (Bl.) (komplex)
Lilium lancifolium Melpemone (rote Knolle) (+ C-3-pentoseglycosid)

Lonicera nitida (Beere)
Lupinus poliphyllus „Downers Delight“ (braunlachsrot)
Lupinus poliphyllus „H. Marshall“ (rotviolett)
Lupinus poliphyllus „Pink Perfection“
Naegelia spec. „Walmsgate Beauty“
Nemesia strumosa (Bl.) (D)
Papaver orientale bracteatum (dunkle Punkte) (B)
Potentilla (Willmottiae?)
Primula Bulleyana
Rheum Rhaponticum „Sutton's rhubarb“ — Rhabarber (Stengel)
Ribes nigrum — schwarze Johannisbeere
Ribes rubrum — rote Johannisbeere (B, E) 3)
Rubus Idaeus L. — Himbeere 3)
Rumex Acetosa L. — Sauerampfer
Saponaria Vaccaria (Bl.)
Saxifraga decipiens Bathoniensis
Scilla nonscripta
Scrophularia nodosa — Braunwurz
Silene anglica — Leimkraut (Bl.)
(Sistus purpurea?)
(Sistus „Sunset“?)
Tradescantia zebrina pendula (D)
Tricuspidaria dependens
Trifolium spec. „Sutton's Early Red Clover“ — Klee
Tropaelum majus L. — Kapuzinerkresse (B, D) 3)
Tulipa Gesneriana L. (B, D)
(siehe Fußnote bei B ****) auf Seite 16)

Cyanidin-3-saccharid

Cornus sanguinea — Kornelkirsche (Zweige)
Hibiscus Rosa-sinensis Cooperii (Bl.)

Cyanidin-3,5-diglucosid

Centaurea Cyanus L. — Kornblume (Bl.) 39)
Gloriosa vivescens Rothschildiana **40)**
Paeonia spec. — Pfingstrose (rote Bl.) (E) **62) 63) 64)** 43) 60) 61)
Pharbitis Nil Chois. „Morning Glory“ — Japanische Winde (B, E) 8) 9)
Rosa spec. — Rose 38)

Cyanidin-diglucosid

Rosa spec. „Hadley“ 41)
Rosa spec. „Lady Maureen Steward“

Cyanidin-3,5-diglycosid

Dahlia spec. (B, D)
„Shiso“ = Perilla ocymoides L. crispa Benth. (+ p-Cumarsäure) (D) 42) 49)

Cyanidin-diglycosid

Apium graveolens — Sellerie (komplex)
Brunfelsia grandiflora (H)
Coleus Blumei (Blätter) (komplex)
Lathyrus odoratus — Sweet Pea (B)
(siehe Fußnote bei B *) auf Seite 18)
Lychnis Viscaria — Lichtnelke (Bl.) (D)

Cyanidin-3,5-dimonosid

Anemone coronaria „St. Brigid“ (B, H)
Aubrietia deltoidea Deichtlini
Brassica campestris Rapa — Rübse (purpurgefärbte Rübenspitze)
Carduus lanceolatus — Distel
Cattleia labiata
Centaurea nigra — Flockenblume
Chaerophyllum anthriscus — Kerbel (purpurrote Blätter)
Cheiranthus Cheiri — Goldlack
Cordyline terminalis
Crambe maritima (rote Kopfkrause)
Daucus Carota — Möhre
Iberis umbellata — Bauernsenf
Ixia crateroides (Cyanin?)
Lilium Martagon — Türkenbund (Bl. und Stengel)
Lonicera sempervirens
(Lycesteria formosa?) (Beere)
Lychnis dioica — Lichtnelke (Bl.) (Stengel und Stempel enthalten Cyanidin-3-glycosid)
Meconopsis Baileyi
Metrosideros speciosa (Bl.) (D)
Orchis mascula — Knabenkraut (Bl.)
Poterim (obtusum?) (Bl.)
Primula Cockburniana (Bl.)
Rubus odoratus
Saxifraga cordifolia purpurea
Thymus coccineus
Urtica dioica — Brennessel
Verbena spec. (rosa Bastard)
Viola odorata (V. bosniaca + V. cornuta) (D)

Cyanindin-derivat?

Butea frondosa (Leukoverbindung im Gummi) 88)

D. DELPHINIDIN.

3.5,7,3',4',5'-Hexaoxy-2-phenyl-pheno-pyryliumchlorid

Delphinidin-rhamnosid = Divicin (Mischung Glucose-Rhamnose)
Vicia spec. — Wicke 13)

Delphinidin-3-monoglucosid (+ H = Myrtillin)
Vaccinium Myrtillus — Heidelbeere (H) 20) 46)

Delphinidin-rhamnoglucosid (+ p-Oxyzimtsäure + E) = Violanin 47) 48)
Viola gracilis — Stiefmütterchen
Viola tricolor (blauviolette Bl.) und andere Viola-Arten 47) 48)

Delphinidin-monoglucosid (+ p-Oxyzimtsäure) = Gentianin 13)
Commelina communis (Bl.)
Gentiana acaulis
Solanum Melongena L. (Fruchtschale) 35)

Delphinidin-monoglucosid = Perillanin
„Shiso"-Perilla ocymoides L. crispa Benth. ((p-Cumarsäure) (C) 42) 49)

Delphinidin-monoglucosid
Althaea rosea — Stockrose (G, H) 50) 51) 52)

Delphinidin-saccharid komplex
Ajuga reptans — Günsel
Viola odorata (V. bosniaca + V. cornuta) (C)

Delphinidin-glycosid
Berberis Aquifolium (Beere) (Blätter enthalten C) (G,H)
Limonium Suwarowii (Bl.) (G, H)
Lychnis viscaria — Lichtnelke (Bl.) (C)
Nymphaea (gloriosa?) — Seerose
Nymphaea stellata odorata (Diglycosid)
Nymphaea zanzibariensis
Phlox Drummondii (G, H)
Plumbago (carpentae?) (blaue Bl.) (G?, H)
(rötliche Bl. enthalten C)
Scilla nonscripta (C)
Tradescantia zebrina pendula (C)

Delphinidin-pentoseglycosid
Dictamnus Fraxinella caucasica — Diptam (C)
Hydrangea hortensis „Deutschland" — Hortensie (Bl.)
Hydrangea hortensis „Mme. A. Riverain"
Hydrangea hortensis Parzival"
Hydrangea hortensis „Vice President Truffant"
(die purpurroten Blätter und Stengel von „Vice President Truffant" enthalten Cyanidin-3-biosid)
Limonium sinuatum rosea (Bl.)
Nemesia strumosa (Bl.) (C)
Nicotiana spec. — Tabak
Ononis spinosa — Hauhechel (Bl.)
Syringa spec. — Flieder (hellviolett)

Delphinidin-3,5-diglucosid = Delphin 54) = Delphinin = Awobanin 97)

Commelina communis (Bl.) *) 97) **54)**
Delphinium consolida — Rittersporn 53) 18)
(+ Oxybenzoesäure)
Delphinium formosum
Delphinium spec. „Mrs. Townly Parker"
Delphinium spec. „Prince of Wales"
Delphinium spec. „True Blue"
Delphinium spec. „W. T. Ware"
Salvia patens **54)**

Delphinidin-diglycosid

Aconitum Napellus — Eisenhut
Aethionema grandiflora (C)
Anchusa italica „Tropmore"
Anemone Pulsatilla — Küchenschelle (Bl.)
Aquilegia alpina — Akelei (Bl.)
Aster Amellus „Riverslea" — Bergaster (Bl.)
Aster Amellus „Colwell Beauty"
Aubrietia deltoidea „Dr. Mules"
Buddleya (amplissima?)
Callistephus hortensis „Victoria" (die anderen Varietäten enthalten Delphinidin-monoglycosid)
Camassia esculenta (Bl.)
Campanula glomerata — Glockenblume
Campanula muralis (C)
Campanula pusilla
Ceanothus veitchianus (Bl.)
Charieis heterophylla
Chionodoxa Luciliae (komplex) (Bl.)
Cichorium Intybus — Wegwarte
Cineraria (stellata?)
Clematis Jackmanni (+ Methylderivat)
Convulvus minor — Winde (Bl.) (+ D-methylaether)
Crocus vernus — Safran (Bl.)
Dahlia spec. (B, C)
Erigeron speciosus — Berufkraut
Erinus alpinus
(Fulminaria augustina azurea?) (Bl.)
Galega officinalis — Geißraute (Bl.)
Gentiana sino-ornata (Bl.)
Hyacinthus orientalis „King of the Blues"

---

*) Das im Handel erhältliche AWOBANA-Papier ist hergestellt aus Papier, welches getränkt wird in einem Extrakt der Blüte von Commelina communis, genannt „Tsuyukusa".

Iris Kaempferii — Schwertlilie (verschiedene Arten aus Deutschland) (G, H)
Jacaranda ovalifolia
Lathyrus grandiflorus — Platterbse (karminrote Bl.) (G, H)
Lavandula (nana?) — Lavendel
Lavandula vera
Linum grandiflorum — Lein
Lobelia Erinus (Bl.)
Lupinus polyphyllus „Amethyst“
Lupinus polyphyllus „King of the Blues“
Lupinus polyphyllus „Sutton's Ruby“
Lupinus polyphyllus „Sutton's Saxe Blue“ } (komplex)
Lychnis dioica — Lichtnelke (Bl.) (Stengel und Stempel enthalten D-monoglycosid + C) (C)
Metrosideros speciosa (Bl.) (C)
Muscari spec. — Katzentraube
Myosotis dissitiflora „Blue King“ — Vergißmeinnicht
Nemophilia insignis
Nepeta Mussini — Katzenminze
Nepeta (Okrani?)
Pentstemon Garrettii
Pentstemon heterophyllus
Pentstemon platiphyllus (lila)
Punica Granatum — Granatapfel (B)
(Ramondia pyrenaica?)
Rosmarinus officinalis
Salpiglossis sinuata „Large Blue Flowered“ — Trompetenzunge
Salpiglossis sinuata „Light Blue and Gold“
Salvia pratensis — Wiesensalbei (komplex)
Scabiosa arvensis — Krätzkraut (komplex)
Scutellaria violacea (komplex)
Senecio spec. — Kreuzkraut
Statice sinuata — Strandnelke
Tropaeolum majus — Kapuzinerkresse (B, C) 3)
Tulipa Gesneriana L. (B, C) 3)
(siehe Fußnote bei B ****) auf Seite 16)
Vicia cracca — Vogelwicke
Zappania nodiflora

Delphinidin-3,5-dimonosid
Linum narbonense — Lein
Solanum dulcamara — Bittersüß (Bl. und Stengel)

Delphinidin-methylderivate
Lathyrus odoratus „Bacchus“ — Sweet Pea (weinrot) (G, H)
Petunia spec. (E, H)
Rhododendron spec. (violett und purpur) (C, G, H)

E. PAEONIDIN.

3,5,7,4'-Tetraoxy-3'-methoxy-2-phenyl-pheno-pyryliumchlorid

Paeonidin-3-glucosid = Oxycoccicyanin
- Coleus spec. (B, H)
- Oxycoccus macrocarpus Pers. — Moosbeere 25) 55) 57) **58)**
- Salvia nemorosa — Salbei (B, H)
- Salvia virgata (B, H)
- Vaccinium Vitis-Idaea — Preißelbeere (Frucht) (C) 25)
- Viola spec. (D + E + p-Oxyzimtsäure = Violanin) 47) 48)

Paeonidin-3-glycosid (Typus Oxycoccicyanin)
- Verbascum phoeniceum — Königskerze, Wollblume (Bl.) 59)

Paeonidin-3-biosid
- Cosmea bipinnata (Bl.) (H)

Paeonidin-3,5-diglucosid = Paeonin
- Paeonia spec. — Pfingstrose (C) 43) 60) 61) **62) 63) 64)**

Paeonidin-3,5-diglycosid
- Pharbitis Nil Chois. „Morning Glory" — Japanische Winde (B, C) 8) 9)

Paeonidin-3,5-dimonosid
- Impatiens Holstii — Balsamine (Bl.) (dunkelblaurosa Art) (B)
- Magnolia Alexandrina
- Magnolia Rustica rubra
- Magnolia Sennii (Bl.)
- Petunia spec. (D, H)

Paeonidin-derivat
- Zinnia spec. (Bl.) (B, H)

F. PELTOGYNIDIN.

3,5,3',4'-Tetraoxy-7-methoxy-2-phenyl-pheno-pyryliumchlorid

Peltogynidin-biosid(3?) = Rubrobrassicinchlorid (?) 65) 66) 67) 68)
- Brassica oleracea — Rotkohl

Peltogynidin (aus einem Leukoanthocyanin)
- Copaifera pubiflora
- Peltogyne pubescens (Holz) 20) 70) **71) 72)**
- (Porphyrocardia?)

G. PETUNIDIN.

3,5,7,4',5'-Pentoxy-3'-methoxy-2-phenyl-pheno-pyryliumchlorid

Petunidin-monoglucosid = Petunin
Althaea rosea — Stockrose (D, H) 50) 51) 52)
Petunia hybrida Hort. — Karlsruher Rathauspetunie 73) **74)**

Petunidin-3-monosid
Lavatera trimestris rosea splendens

Petunidin-glycosid
Berberis Aquifolium — Berberitze (Beere) (D, H)
(Blätter enthalten C)
Berberis Darwinii (Beere) (C, H)
Berberis stenophylla (Beere) (C, H)
Iris Kaempferii — Schwertlilie (purpurblaue Art aus Japan) (C, H)
Lathyrus grandiflorus — Platterbse (karminrote Bl.) (D, H)
Limonium Suwarowii (D, H)
Phlox Drummondii (D, H)
Rhododendron Augustini (C)
Rhododendron splendens (H)

Petunidin-pentoseglycosid
Lilium lancifolium rubrum (Bl.) (Antheren enthalten C-pentoseglycosid)
Lilium tigrinum — Tigerlilie (Bl.)

Petunidin-diglycosid
Ixia crateroides (Ast)
Lithospermum prostratum — Steinsame (Bl.)
Lupinus polyphyllus „Victoria" (Bl.)
Rhododendron spec. „Purple Splendour"
Salpiglossis sinuata „Black Knight — Trompetenzunge
Salpiglossis sinuata „Velvet Red"
Tradescantia virginica

Petunidin-3,5-dimonosid
Lathyrus odoratus „Bacchus" — Sweet Pea (weinrot) (D, H)

H. SYRINGIDIN (MALVIDIN).

3,5,7,4'-Tetraoxy-3',5'-dimethoxy-2-phenyl-pheno-pyryliumchlorid

Malvidin-3-galactosid = Primulin
Primula sinensis 76) **75)**

Malvidin-3-glucosid = Oenin (= Cyclamin?) = Ampelopsin 50) 52) **75) 81)** 87)

Althaea rosea — Stockrose (D+G+H = Althaein) 50) 51) 52)
Ampelopsis quinquefolia Michx. — Jungfernrebe 87)
Cyclamen europaeum L. — Alpenveilchen
Muscari racemosum — Katzentraube (C, G) 28 a)
Primula polyantha
Vitis aestivalis — Nortontraube
Vitis Labrusca L. — Concordtraube
Vitis riparia Michx. — Clintontraube
Vitis spec. „Isabella"
Vitis spec. „Seibel"
Vitis vinifera L. — Weinrebe (blaue Fruchthaut) (C) 80) **81)**

Malvidin-glucosid = Syringin 95)
Fraxinus excelsior — Esche
Ligustrum vulgare — Liguster (Beere)
Olea europaea — Olive
Robinia pseudacacia — falsche Akazie (Rinde) 96)
Syringa vulgaris — Flieder, lila

Malvidin-3-methylpentose-(isorhodeose)glucosid = Negretein-chlorid
Solanum tuberosum — Kartoffel 79) 82)

Malvidin-3-biosid
Colchicum autumnale — Herbstzeitlose (Bl.)

Malvidin-pentoseglycosid
Primula Aileen Aroon
Primula japonica
Sedum spectabilis — Fetthenne
Sempervivum arachnoideum — Hauswurz

Malvidin-3-glycosid
Berberis Aquifolium (Beere) (Blätter enthalten C) (D, G)
Limonium Suwarowii (D, G)
Vaccinium Myrtillus — Heidelbeere 20) 46)
(D + H = Myrtillin)

Malvidin-3,5-diglucosid = Malvin 82) 83) 85) **86)**
Malva arborea — Stockrose
Malva silvestris — wilde Malve
Primula integrifolia 82) 83)
Primula viscosa

Malvidin-diglycosid
Dracaena terminalis
Gloxinia spec. „Purple Sultan" (C, D, G)
Gloxinia spec.„Violet" (C, D, G)

Lathyrus grandiflorus — Platterbse (karminrote Bl.) (D, G)
Origanum vulgare — Dost
Plumbago (carpentae?) (C, D)

Malvidin-3,5-dimonosid

Achimenes spec.
Armeria maritima
Bertolonia Houtteana
Centradenia grandiflora (blaurote Blätter)
Clarkia elegans (B)
Dierama pulcherrima
Dodecatheon integrifolia
Epilobium augustifolium — Weideröschen
Epilobium hirsutum
Geranium armenum — Storchschnabel
Geranium grandiflorum
Geranium ibericum
Geranium pratense
Geranium Robertianum (Bl.) (C)
Geranium sanguineum
Gladiolus primulinus
Gynura aurantiaca (hellrote Haare der Blätter)
Iris Kaempferii — Schwertlilie (purpurblaue Art aus Japan) (D, G)
Iris Phlox
Lathyrus latifolius
Lathyrus odoratus „Bacchus“ — Sweet Pea (weinrot) (D, G)
Lythrum Salicaria „Brightness“ — Weiderich
Nigella damascena — Grethel-im-Busch
Oenothera amoena syn. Godetia rubicunda
Pelargonium (Bertiana?)
Pelargonium Cuculatum
Pelargonium Veitchianum
Primula Burmanica (violette Bl.)
Primula crispata
Primula denticulata
Primula frondosa
Primula Juliae (tiefrot)
Primula rosea
} (H+Hirsutidin-mischung)
Primula forestii
Primula Veitchii und Wilsonii (rosarot)
Primula vulgaris
Primula Waltoni
Rhododendron Augustini (C, G)
Rhododendron Californicum (C, G)
Rhododendron spec. „Royal-Purple“ (D, G)

Salvia pratensis — Wiesensalbei (komplex)
Salvia virgata (komplex)
Silene anglica — Leimkraut (C im Stengel)
Streptocarpus Wendlandii

Malvidin-derivat

Brunfelsia grandiflora
Petunia spec. (D, E)

I. HIRSUTIDIN.

2,5,4'-Trioxy-7,3',5'-trimethoxy-2-phenyl-pheno-pyryliumchlorid

Hirsutidin-3-glucosid (nur Synthese) **4a)**

Hirsutidin-3,5-diglucosid = Hirsutin 82)
Primula hirsuta = rauhhaarige Primel 38) **86)**

Hirsutidin-3,5-dimonosid

Primula crispata
Primula denticulata
Primula frondosa
Primula Juliae
Primula rosea

K. BETANIDIN.

3,5,7-Trioxy-4'-amino-2-phenyl-pheno-pyryliumchlorid

Betanidin-derivat = Betain ($C_{20}H_{23}O_7N_2Cl$) *) **90)** 91) 92)
Beta vulgaris — rote Rübe 93)

Betanidin-derivat = Bougainvillaeidinchlorid
($C_{22}H_{26-30}O_{10}NCl$) 94)
Bougainvillaea glabra (Stengel) **)

Betanidin-glycosid

Atriplex hortensis artrosanguineus
Celosia cristata L.
Cereus grandiflorus (Bl.)

Betanidin-derivat (= Betanin?)

Kochia tricophylla Childsii (Herbstblätter)

---

*) Die zitierten Verfasser halten es für wahrscheinlich, daß ein Pentahydroxyflavyliumkern kondensiert mit einem Ornithin vorliegt, wobei der stärker basische Stickstoff am Benzolring sitzt.

**) Vermutlich ein N-methyliertes Kondensationsprodukt von Delphinidinchlorid (oder Isomerem) mit Leucin.

Zweiter Teil.

A) Trennung natürlicher Anthocyangemische.

Allgemeines.

Der Schule *Willstätter*'s ist es erstmals gelungen, die Anthocyane in reiner Form zu isolieren und uns die noch heutige gültige Auffassung über die Konstitution dieser Farbstoffe zu geben (6).

Robinson und *Karrer* brachten dann mit ihren hervorragenden Arbeiten dieses reizvolle Kapitel der Chemie der Pflanzenfarbstoffe so gut wie zum Abschluß.

Die Anthocyane werden heute noch, mit nur kleinen Modifizierungen, nach der klassischen Vorschrift von *Willstätter* isoliert. Es kommt aber, wie aus obiger Tabelle ersichtlich, nur selten ein einziges Anthocyan in einer Pflanze vor, sondern man begegnet fast immer einem Gemisch von solchen und damit auch einem sehr schwierigen Problem, dieses in die einzelnen Komponenten zu teilen.

Nach der dort allgemein üblichen Methodik wurde dies durch oftmaliges Umkristallisieren zu erreichen versucht.

Diese Teilung gelang dann aber nur soweit, daß mittels großer Weitsichtigkeit die Art und Weise der Mischungsart bekannter Komponenten vorausgesagt werden konnte (50).

Um diese Vermutungen durch Beweise zur Tatsache zu führen, griffen dann *Karrer* und *Axelrod* zu der *Tswett*'schen chromatographischen Adsorptionsanalyse (56), welche bei anderen Naturfarbstoffen (Carotinoiden etc.) solch ungeahnte Erfolge zeitigte (77). *Axelrod*'s Versuchen war indessen kein großer Erfolg beschieden gewesen, offenbar infolge unrichtiger Wahl der Adsorptionsmittel (Fullererde und Bariumsulfat). An einem ersten Beispiel konnten aber 3 Jahre später *Karrer* und *Strong* (43) zeigen, daß die Chromatographie doch auch zur Isolierung und Reindarstellung von Anthocyanen mit Vorteil angewendet werden kann. Das Pigment, das in dieser Weise gereinigt wurde, war der Päonin-Farbstoff. Als Adsorbens verwendeten die Forscher Aluminiumoxyd, welches nach dem Vorschlag von *P. Ruggli* (78) vorher mit Leitungswasser aktiviert worden war. In diesem untersuchten Fall

der Päoninfarbstoffe hat sich Cyanin, das eine freie OH-Gruppe mehr enthält als Päonin, in der obersten Zone der Säule angesammelt, während sich Päonin bedeutend leichter auswaschen ließ und in die Saugvorlage wanderte. Während man früher glaubte die Päoninfarbstoffe rein isoliert zu haben, wurde durch diese Untersuchung ein neues Beispiel von Uneinheitlichkeit, auf die *P. Karrer* schon 1927 (50) nachdrücklich hinwies, bei Anthocyanen festgestellt.

P. Karrer und *Strong*'s erfolgreiche Arbeit sollte dann, auf Veranlassung von Prof. *Karrer*, Impuls zu Trennungsversuchen der folgenden Anthocyangemische werden.

I. Althaein (52)
II. Myrtillin
III. Violanin
IV. Monardaein.

B) Experimentelles.

I. (52) Chromatographische Untersuchung des Farbstoffes von Althaea rosea.

Althaein.

Der Farbstoff der schwarzen Malve, Althaein, wurde von *Willstätter* und *Martin* (51) erstmals isoliert und für ein Monoglucosid eines Delphinidin-monomethyläthers gehalten.

P. Karrer und *R. Widmer* (50) haben später gezeigt, daß die Übereinstimmung der Analysenwerte des Althaeins mit denjenigen eines Delphinidin-monomethyläther-monoglucosids zufällig waren, indem sich nach alkalischer Hydrolyse des Pigments Syringasäure gewinnen ließ, also Delphinidin-dimethyläther im Farbstoff enthalten sein mußte.

Karrer und *Widmer* betrachteten daher Althaein als ein Gemisch von Monoglucosiden des Syringidins und Delphinidins, eventuell mit solchen eines Delphinidin-monomethyläthers (50). Eine Trennung dieser Bestandteile war mit den damals üblichen Methoden (fraktionierte Kristallisation etc.) nicht zu erzielen.

Nach der erfolgreichen Zerlegung des Roh-Paeonins in Päonin und Cyanin durch *P. Karrer* und *F. M. Strong* (43) mittels der Chromatographie habe ich auch die Trennung der Bestandteile des „Althaeins" durch chromatographische Adsorptionsanalyse auszuführen versucht. Eine Schwierigkeit bildete hier zunächst

die Wahl des richtigen Adsorptionsmittels. Aluminiumoxyd, welches sich bei der Trennung des Roh-Paeonins bewährt hatte, konnte beim Althaein nicht gebraucht werden, da es die Pigmente zu stark absorbierte. Versuche mit Calciumhydroxyd, Calciumcarbonat, Fullererde und Schwerspat als Adsorptionsmassen verliefen aus wechselnden Gründen ebenfalls unbefriedigend. Schließlich wurde in wasserhaltigem Gips ein geeignetes Adsorbens aufgefunden. Nicht jeder Gips ist jedoch brauchbar Bei zu grober Körnung erwies sich das Adsorptionsvermögen zu gering. Die Gipskörner sollen keinen größeren Durchmesser haben als 0,0103 bis 0,0105 mm.

Die Herstellung des Pigments der schwarzen Malve geschah in üblicher Weise (51, 50). 2 g des Rohprodukts (Chlorids) wurden in Wasser gelöst und die Flüssigkeit, als ca. 2 %ige Lösung, durch eine mit Gips gefüllte Röhre (80 × 6 cm) gesaugt.

Hierbei teilte sich das Pigment sofort in zwei Hauptfraktionen. Die eine (Fraktion S) haftete im oberen Teil der Adsorptionssäule, die andere (Fraktion F) wurde durch das Adsorbens hindurchgespült und fand sich im Filtrat. Fraktion S konnte mit sehr verdünnter Salzsäure durch Erwärmen abgelöst werden. Nach dem Abstumpfen der überschüssigen Säure und Konzentration der Lösung im Vakuum wurde von letzterer nochmals ein Chromatogramm an Gips erstellt. Jetzt erfolgte eine Aufteilung in zwei, in der Farbe deutlich unterschiedene Zonen, die im obersten Teil der Röhre lagen und unmittelbar aufeinander folgten (Fraktion S I (oben) und S II (unten)). Im Filtrat wurde kein Pigment gefunden.

Nach der Elution der Fraktion S I und S II mit verdünnter Salzsäure wurden diese Lösungen, sowie Fraktion F, im Vakuum bei 30° stark konzentriert und hierauf aus allen 3 Fraktionen mit wässriger Pikrinsäure die Pikrate gefällt.

Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus heißem Wasser bildete das Pikrat der Fraktion F schöne Nadeln. Aus den Pikraten wurden durch Lösen in methylalkoholischer Salzsäure (2 % HCl) und Fällen mit absolutem Äther die Hydrochloride erhalten. Das Farbstoffchlorid aus Fraktion F ist das Monoglucosid eines Delphinidin-dimethyläthers. Nach der Analyse enthält die Verbindung 1 Mol H_2O.

$C_{23}H_{25}O_{12}Cl.H_2O$	ber. C 50,48	H 4,98	OCH_3	11,34 %
(546,7)	gef. C 50,62	H 5,32	OCH_3	11,49 %

Die Verbindung löst sich in Wasser mit violettstichig roter Farbe; auf Zusatz von Eisen(III)chlorid tritt keine Verfärbung ein.

Bei der Verteilung zwischen verdünnter Salzsäure und Amylalkohol (45) wurden folgende Verteilungszahlen bestimmt:

1. Ausschüttelung 8,6,
2. Ausschüttelung 6,1.

Diese Verteilungszahlen stimmen mit jenen von Anthocyanidin-monoglucosiden überein.

Ein Vergleich der Farbnuancen dieses Farbstoffes mit jenen des Oenins in Pufferlösungen (p_H 3,4,5,8,9,10) ergab für beide Pigmente völlige Übereinstimmung. Somit liegt im Anthocyan der Fraktion F wahrscheinlich Oenin vor.

Aus Fraktion S II des Chromatogramms wurde ein Farbstoffchlorid mit 6,28 % OCH_3 erhalten. Für ein Delphinidin-monomethyläther-monoglucosid berechnen sich 6,02 % OCH_3.

Wässerige und alkoholische Lösungen der Substanz zeigen auf Zusatz von Eisen(III)chlorid Farbumschlag nach violettblau. Die Substanz enthält daher 2 freie, ortho-ständige, phenolische Hydroxyle. Verteilungszahlen zwischen verdünnter Salzsäure und Amylalkohol sind:

1. Ausschüttelung 4,9,
2. Ausschüttelung 4,15.

Der Farbstoff scheint demnach ein Monoglucosid des Delphinidin-3'-methyläthers zu sein; möglicherweise ist er noch nicht ganz rein *).

Fraktion S I (oberste Chromatogrammzone) ergab ein Farbstoffchlorid mit 5.4 % OCH_3. Verteilungszahlen zwischen verdünnter Salzsäure und Amylalkohol:

1. Ausschüttelung 7,44,
2. Ausschüttelung 5,9.

Wahrscheinlich besteht dieses Präparat aus dem gleichen Delphinidin-3'-methyläther-monoglucosid wie Fraktion S II, jedoch vermengt mit etwas methoxylfreiem Delphinidin-glucosid. Die früher von *P. Karrer* und *R. Widmer* ausgesprochene Auffassung, daß der Farbstoff der schwarzen Malve ein Gemisch von Monoglucosiden des Delphinidin-3', 5'-dimethyläthers (Syringidin), Delphinidin-3'-monomethyläthers (Petunidin) und Delphinidins ist, wird somit durch die vorliegende Untersuchung bestätigt. Das Delphinidin-3', 5'-dimethyläther-glucosid ist wahrscheinlich mit Oenin identisch.

Die Brauchbarkeit der chromatographischen Adsorptionsanalyse zur Trennung von Naturstoffen und ihre Überlegenheit über andere Reinigungsverfahren wird durch die Zerlegung des „Althaein"-Gemisches erneut nachdrücklich bewiesen.

---

*) Bei einem später ausgeführten, neuen Versuch erhielt ich aus derselben Chromatogrammzone ein Pigment, dessen OCH_3-Gehalt ca. 1 % tiefer lag. Es muß also noch eine gewisse Menge Delphinidin-glucosid enthalten haben.

II. Chromathographische Untersuchung des Farbstoffes von Vaccinium myrtillus.

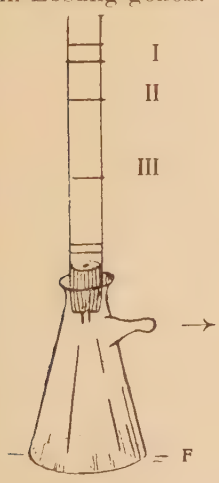
Myrtillin.

1927 erklärten *P. Karrer* und *R. Widmer* (44), entgegen einer früheren Annahme von *Willstätter* und *Zollinger* (80), daß „Myrtillin" ein Gemisch von Galaktosiden und Glucosiden des Syringidins und Delphinidins sei, wobei jedoch die Möglichkeit offen stünde, daß weiter noch ein Monomethyläther des Delphinidins, also Petunidin, darin vorkomme. Um auch über diesen Farbstoff eine Abklärung herbeizuführen, unterziehe ich das „Myrtillin" der chromatographischen Untersuchung in wässriger Lösung.

Isoliert wird der Farbstoff aus 45 kg frischen Beeren nach dem nur wenig modifizierten Verfahren von *Willstätter*, sowie *Karrer* und *Widmer* (46).

Das Pikrat des Rohproduktes läßt sich mittels Löslichkeitsunterschieden (46) in zwei Fraktionen trennen. Aus 2350 g Trester erhielt ich in der schwerer löslichen Fraktion II 47 g, während die leichter lösliche Fraktion I nur 15 g lieferte. I ist ein rotes Pulver, während Fraktion II bedeutend dunkler gefärbt ist. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus heißem Wasser erhielt ich schließlich durch Fällem mit absolutem Äther aus salzsaurem Methanol das Hydrochlorid des Farbstoffgemisches.

Fraktion I löst sich, mit Ausnahme einiger Verunreinigungen, in Wasser von 30 ° C, während bei Fraktion II nur $\frac{3}{4}$ des Chlorids in Lösung gehen. Auf dem Filter bleibt ein kristalliner Rückstand, welcher aus absolutem Alkohol (umkristallisiert), den Methoxylgehalt von 6,64 % zeigte *).



Von Fraktion II goß ich 4 g in einer 2 %-igen Lösung auf eine Säule (25 × 5 cm) aus demselben Gipsadsorbens, welches ich zur Aufteilung des Althaeins verwendet hatte. Nach dreitägigem Entwickeln zeigte das Chromatogramm Bild I.

Die Zonen II und III ließen sich aber aus diesem Chromatogramm nicht scharf trennen, sodaß ich sie erneut aufarbeiten und neu adsorbieren mußte. Endlich resultierten aus der *Tswett*'schen Säule folgende Fraktionen mit den angeführten Methoxylwerten:

*) Für ein Delphinidinmonomethyläther-monoglucosid berechnen sich 6,3 % OCH_3.

I . . . 2,85 g . . . OCH_3 = 3,76 % → 2,29 %*) / 3,16 %

II . . . 0,16 g . . . OCH_3 = 2,95 %

III . . . 0,14 g . . . OCH_3 = 2,92 %

F . . . 0,16 g . . . OCH_3 = 4,72 % bezw. 4,0 %

$FeCl_3$-Reaktionen alle positiv

Da ich, wie aus obenstehenden Daten ersichtlich, auf diese Art keine scharfe Trennung erzielen konnte, machte ich Versuche mit anderen Adsorbentien wie Al_2O_3, CaO, $CaCO_3$, MgO und $CaSO_4$, welches ich selbst fällte und verschiedenartig aufarbeitete, doch waren diese Adsorbentien aus wechselnden Gründen unbrauchbar. Erst frisch ausgebrochener (Wallis), feinst gemahlener natürlicher Gips versprach einen gewissen Erfolg. Nach der Adsorption an diesem Adsorbens in einer Röhre von 60 cm Länge und 6,5 cm Durchmesser erhielt ich nachstehende Fraktionen:

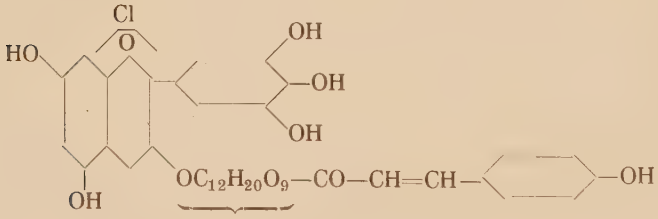
oben I OCH_3 = 1,17 %. $FeCl_3$ = positiv

Filtrat F OCH_3 = 7,24 %. $FeCl_3$ = schwach positiv.

Nachdem sich auch bei Pikratfraktion I des Rohproduktes keine scharfe chromatographische Aufteilung erzielen ließ, brach ich den Versuch ab.

III. Chromatographische Untersuchung des Farbstoffes von Viola tricolor.

Violanin (47).



P. Karrer und *de Meuron* (48) zerlegten das Rohprodukt des Farbstoffes dieser Blüte, wie bei Myrtillin (l. c.), in A, die schwerer lösliche und Hauptfraktion, und B, die leichter lösliche Fraktion. A, das Violanin, enthält Delphinidin und in der 3-Stellung Glucose und Rhamnose, sowie 1 Mol p-Oxyzimtsäure **). B enthält jedoch neben Delphinidin-3-glucosid in kleiner Menge Päonidin-3-glucosid.

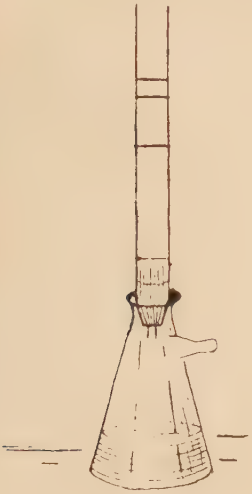
---

*) Bei einem erneuten Chromatographieren dieser obersten Zone I erhielt ich weiter noch die angeführten beiden OCH_3-Werte.

**) Vergl. Monardaein (Salvianin) und Gentianin. *Karrer*: Helv. *10*, 67, 73 (1927); *11*, 837 (1928); *12*, 292 (1929).

Ich versuchte, auch dieses Anthocyangemisch in der *Tswett*schen Säule zu trennen. Die Herstellung des Rohviolanins geschah nach *Willstätter* und *Weil* (l. c.) bezw. *Karrer* und *de Meuron* (l. c.).

Al_2O_3, $BaCO_3$, $BaSO_4$, $CaCO_3$, Frankonit und Fullererde versagen, sodaß ich wieder zu Gips greifen mußte. Die folgende Chromatogrammskizze möge die Trennung erläutern.



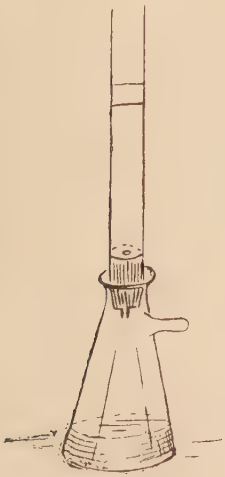
I . . . 2,32 % OCH_3 $FeCl_3$ = positiv

II . . . 4,28 % OCH_3 $FeCl_3$ = positiv

F . . . zu wenig Substanz für eine Analyse $FeCl_3$ = negativ

Leider konnte ich diese nicht ungünstig aussehende Trennung nicht wiederholen, da ich von keiner chemischen Fabrik mehr den richtigen Gips erhalten konnte.

Das Chromatogramm mit natürlichem Gips zeigte dann untenstehendes Bild.



I . . . 1,18 % OCH_3 $FeCl_3$ = positiv

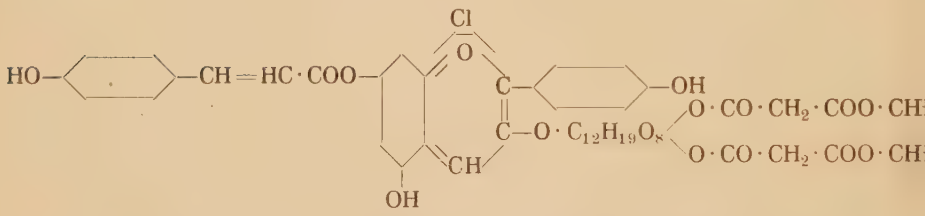
F . . . 5,5 % OCH_3 $FeCl_3$ = negativ, jedoch mit einem Stich ins Violette

I- liegt immer noch als Gemisch vor, da es für Delphinidin methoxylfrei sein sollte.

F- hätte als Phäonidin-3-glucosid einen Methoxylgehalt von 6,07 %. Es ist also auch noch nicht ganz rein. Immerhin ist durch den Versuch bewiesen, daß der ursprüngliche Farbstoff eine Mischung darstellt, deren Aufteilung durch chromatographische Analyse bis zu einem gewissen Grade möglich ist.

IV. Chromatographische Untersuchung des Farbstoffes von Monarda didyma.

Monardaein.

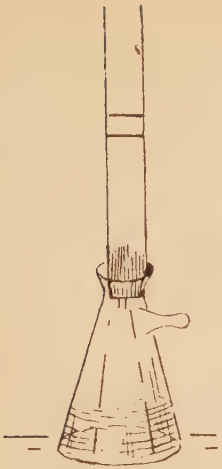


Spaltet man p-Oxy-zimtsäure + Malonsäure von Monardaein- = Salvianin ab, so erhält man Pelargonidin-diglucosid, das Monardin, welches mit Pelargonin identisch ist (69) und (16).

Durch diese Spaltung ist indessen die Zusammensetzung des Farbstoffes noch nicht restlos erfaßt, da das Produkt immer methoxylhaltig ist. Der OCH_3-Gehalt unterliegt Schwankungen zwischen 4,5—6,1 %.

Da aus der alkalischen Verseifung des Monardaeins bei gewöhnlicher Temperatur hervorgehende Spaltstücke OCH_3-frei sind, hält *P. Karrer* (l. c.) es für möglich, daß Monardaein hartnäckig Methylalkohol zurückhält, sodaß der erwähnte Methoxylgehalt darauf zurückzuführen wäre. Später aber (131), wo er annimmt, daß zwei Malonsäuregruppen mit je einem Carboxyl in den Zuckerrest eingreifen, das zweite Carboxyl aber methyliert sei, fände der Methoxylgehalt des Monardaeins in dieser Estergruppe seine Erklärung.

Ich versuchte nun, ob das Chromatogramm über diesen sehr komplizierten Farbstoff Aufschluß geben könnte. Als Adsorbens gebrauchte ich nach *Brockmann* standardisiertes Aluminiumoxyd von *Merk* und chromatographierte eine 2 %ige wässrige Lösung von 1 g des nach *P. Karrer* und *R. Widmer* (69) aufgearbeiteten Anthocyans.



I . . . 0,22 g . . . OCH_3 = 2,87 %

F . . . 0,21 g . . . OCH_3 = 2,99 %

Nachdem ich Fraktion I mit salzsäurehaltigem Wasser von 30 ° C erschöpfend eluiert hatte, brachte ich die Eluate der Fraktionen I und F auf ein Volumen von ca. 10 ccm. Mit wässriger Pikrinsäure ließen sich daraus die Pikrate fällen, welche ich zur Reinigung wiederholt aus heißem Wasser umkristallisierte. Aus den gut getrockneten Pigmentpikraten ließen sich dann in 3 %iger Salzsäure-methanollösung die Hydrochloride der Fraktionen I und F durch Fällen mit absolutem Äther regenerieren.

Die Analyse zeitigte dann, wie in der Skizze angeführt ist, die Methoxylwerte von 2,87 und 2,99 %, woraus die Unmöglichkeit ersichtlich wird, Monardaein auf chromatographischem Wege zu trennen.

Anhang.

A) Untersuchung über Amine, die am Stickstoff durch Zuckerreste oder Polyoxy-alkyl-radikale substitutiert sind.

Die reduzierenden Kondensationsreaktionen von Zuckern mit Aminen und besonders aromatischen Aminen gewannen mit *P. Karrer*'s Flavinsynthesen (98) überall mächtig an Interesse. Mit seinen Mitarbeitern stellte er durch Reduktion dann noch eine große Reihe von weiteren Kondensationsprodukten dar (108 *).

Besondere Bedeutung erlangte die Umsetzung von Zuckern mit Pyridinderivaten, die zu Pyridiniumverbindungen führt (113 **).

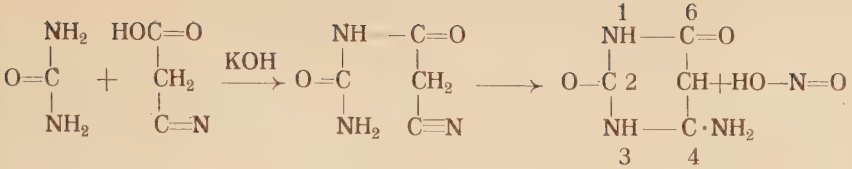
Zwecks weiteren Ausbaues dieses Gebietes war mir die Aufgabe gestellt, zwei N-Glycoside, nämlich diejenigen des 4,5-Diamino-2,6-dioxy-pirimidins und der Anthranilsäure, zu reduzieren. Beide Reduktionsversuche verliefen indessen negativ.

I. Darstellung und Hydrierungsversuch am Kondensationsprodukt von Traubenzucker mit 4,5-Diamino-2,6-dioxypyrimidin (K).

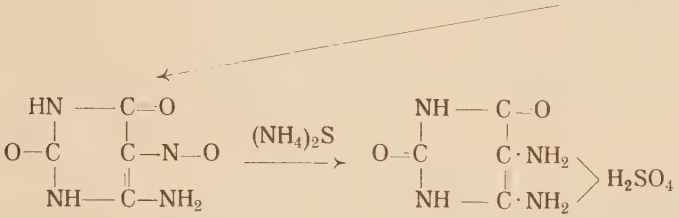
Folgende Formeln zeigen den Weg, auf welchem ich das Glucosid dargestellt habe. Die weitere Hydrierung desselben gelang mir jedoch nicht, da sich die Verbindung sehr leicht zersetzte.

*) Neben den katalytischen Reduktionsmethoden haben *A. R. Ling* und *D. R. Nanij*, Soc. *121*, 1682 (1922), auch die elektrochemische Reduktion angewandt.

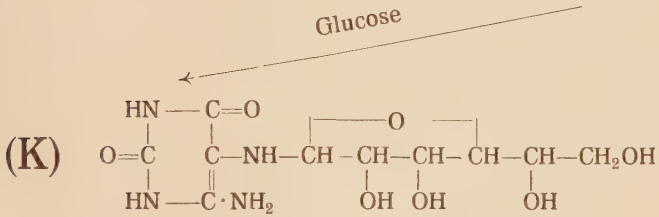
**) Eine Pyridinium-zuckerverbindung ist auch das Wasserstoff-übertragende CO-Ferment von *Warburg* (114).



(115) (116) 4-Amino-2,6-dioxy-pyrimidin



Isonitrosoverbindung (117) Sulfat des 4,5-Diamino-2,6-dioxy-pyrimidin (118)

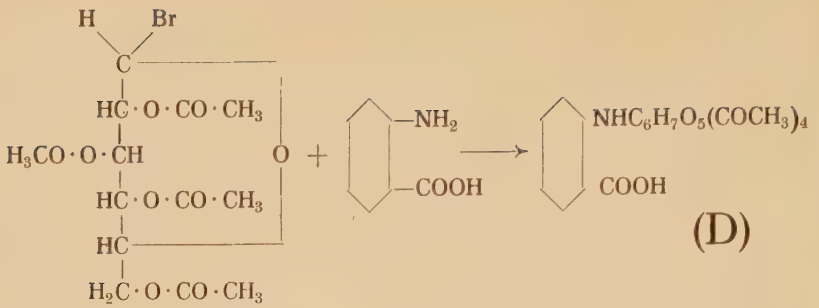


Kondensationsprodukt
von Traubenzucker mit 4,5-Diamino-2,6-dioxy-pyrimidin (119)

II. Darstellung und Hydrierungsversuch der N-Tetracetyl-glucosido-anthranilsäure (D).

Trockene, aus Äther umkristallisierte Acetobromglucose (120) wird mit ebenfalls gut trockenem anthranilsaurem Silber (121) in Toluol umgesetzt. Das Bromsilber scheidet sich ab und die Tetracetyl-glucosido-anthranilsäure kann mit gut gekühltem $\frac{1}{2}$%igem Ammoniak extrahiert werden, worauf sie beim Ansäuern ausfällt.

Beim Umkristallisieren aus Alkohol ist auf sehr schnelles Arbeiten zu achten, da sich die Verbindung in Alkohol rasch zersetzt. Das schön kristalline, reine Produkt versuchte ich nun unter wechselnden Bedingungen und unter Anwendung von verschiedenen Katalysatoren zu hydrieren, doch konnte immer nur das Ausgangsmaterial (D) erhalten werden. Darauf wurde die Untersuchung abgebrochen.



(D)

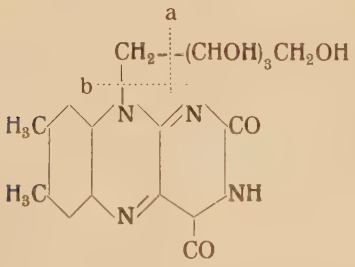
B) Versuche zu Darstellung und photolytischem Abbau:

I. Von Kühling'schen Basen.
II. Von Benzimidazolkondensationsprodukten.

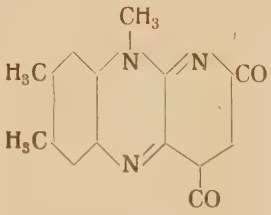
I. Untersuchungen an:

Alloxanyl-dioxypropyl-phenylen-diamin und Alloxanyl-d-arabaminoxylidin.

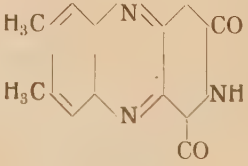
Beim Belichten von Lactoflavin kann die Seitenkette an zwei verschiedenen Stellen abgespalten werden, in alkalischem Medium bei a), wobei zum größten Teil Lumiflavin, 6,7,9-Trimethyl-iso-alloxazin, und in neutralem Medium durch Eingreifen bei b), wobei zur Hauptsache Lumichrom, 6,7-Dimethyl-alloxazin gebildet wird:



Lactoflavin



Lumiflavin

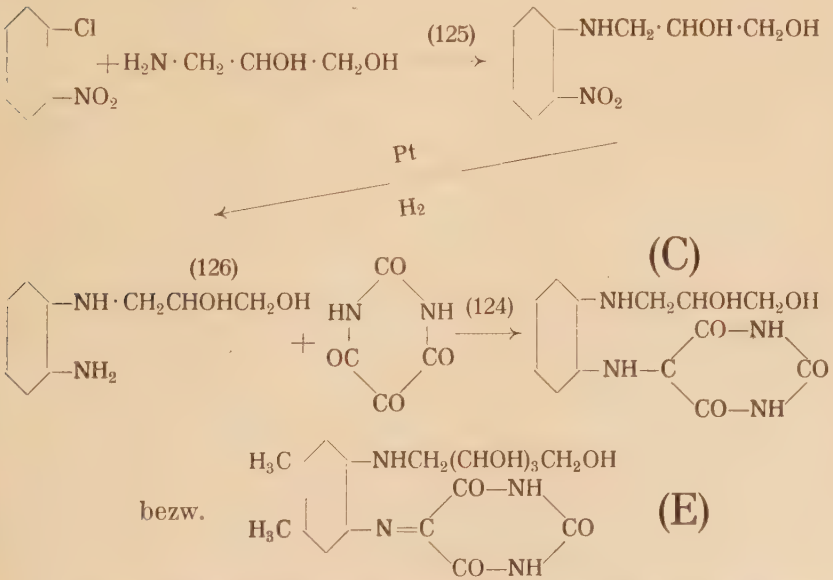


Lumichrom

Zur genaueren Untersuchung des Lichtabbaues wurden eine Anzahl Modellsubstanzen dargestellt und belichtet (122). Dabei ergab sich, daß am leichtesten solche Flavine photolysiert werden, bei denen ein primäres oder sekundäres Hydroxyl in der Seitenkette in 2'-Stellung steht.

P. Karrer und Mitarbeiter konnten in ihren Versuchen (123) lactoflavinähnliche Stoffe wie z. B. 9-(2',3'-Dioxy-1'-propyl)-iso-alloxazin analog dem Lactoflavin photolytisch abbauen. In neutraler Lösung (75 %igem wässerigen Methanol) führt die Belichtung von 9-Dioxy-propyl-iso-alloxazin in guter Ausbeute zu Alloxazin, währenddem es in alkalischer Lösung (wässriger NaOH) zu 9-Methyl-iso-alloxazin abgebaut wird.

Ich hatte nun die Aufgabe, zu untersuchen, ob die sogenannten *Kühling*'schen Basen, die aus denselben Ausgangsmaterialien wie die Flavine, aber unter anderen Reaktionsbedingungen entstehen, auch lichtempfindlich sind. Statt wie bei der Bildung des Flavins das Amin mit Alloxan in saurer Lösung zu kondensieren, wird nach *Kühling* die Kondensation in absolut-alkoholischer Lösung vorgenommen (124), wodurch die Alloxazinbildung verhindert werden kann und Alloxanyl-dioxypropyl-phenylendiamin (C) bezw. Alloxanyl-d-arabaminoxylidin (E) resultiert.

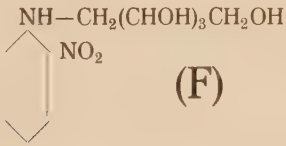


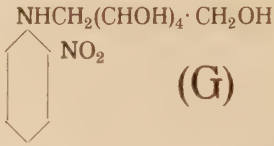
Diese *Kühling*'schen Basen wurden nun unter gleichen Bedingungen wie Lactoflavin photolysiert.

Auch nach tagelanger Belichtung änderten sich die etwas gelblichen, leicht fluoreszierenden Lösungen nicht, und bei der Aufarbeitung erhielt ich jeweils wieder die Ausgangssubstanz.

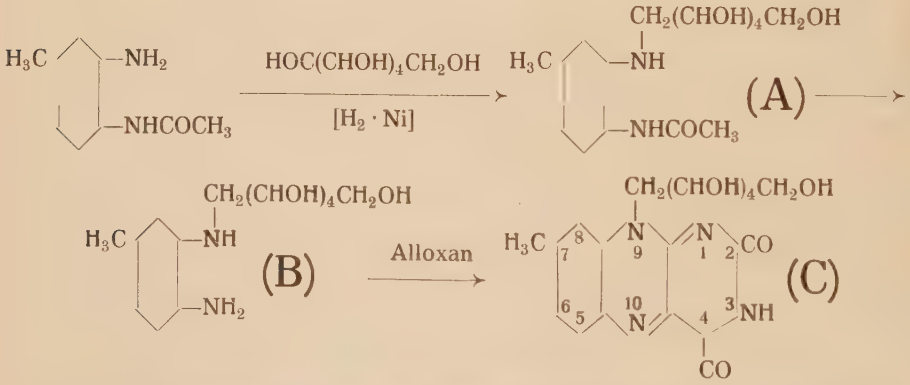
II. Untersuchungen an:
1-d-Sorbityl-2,6-dimethylbenzimidazol und 1-Arabityl-2,6-dimethylbenzimidazol.

Beim Versuch, das Verfahren zur Darstellung von 9-Dioxypropyl-iso-alloxazin auf die Darstellung von Iso-alloxazinen mit Zuckerresten in 9-Stellung zu übertragen, zeigte es sich, daß die Kondensation von o-Nitro-chlorbenzol und dessen im Benzolkern substituierten Methylderivaten mit Aminozuckern schlecht verläuft, bezw. geringe Ausbeute an dem gewünschten N-[o-Nitrophenyl]-amino-pentiten (F) resp. Amino-hexiten (G) liefert.





P. Karrer und Mitarbeiter (127) haben nun eine Methode ausgearbeitet, welche solche Isoalloxazine zugänglich machte. Sie kondensierten reduzierend aromatische Diamine, deren eine Aminogruppe azetyliert ist, mit Zucker. Dabei entstehen Zwischenprodukte (A), die verseift (B), und anschließend mit Alloxan zum Flavin (C) umgesetzt werden *).



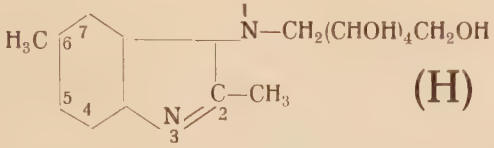
Als Nebenprodukte solcher Reaktionen traten nun regelmäßig Benzimidazolverbindungen auf.

---

*) Man vergleiche eine weitere Modifikation dieses Verfahrens. Dissertation *H. Meerwein*, Zürich 1937, sowie Helv. *18*, 1130 (1935); *19*, 264, 1190 (1936); vergl. weiter: (127).

**) Nach *Kuhn* verläuft die Kondensation wahrscheinlich über die Schiff'sche Base. Vergl. Ber. *68*, 1767 (1935).

Bei der Darstellung des 7-Methyl-9-(d,1'-sorbityl)-iso-alloxazin = (C) wird 1-d-Sorbityl-2-methyl-6-methyl-benzimidazol, das um ein Molekül Wasser ärmer ist als das Glucamin, als Nebenprodukt erhalten (H).

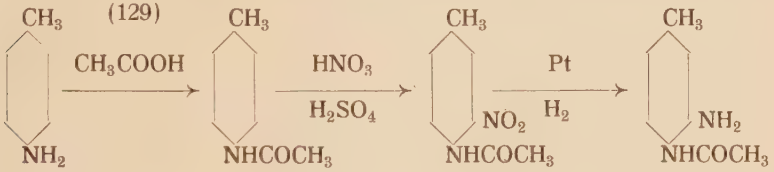


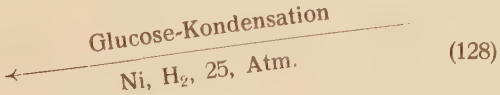
(H)

Es wurde mir nun die Aufgabe gestellt, aus dieser Benzimidazolverbindung das Jodmethylat herzustellen, um es mit einem aromatischen Aldehyd zu kondensieren. Das lichtabgebaute Kondensationsprodukt hätte darauf weiter untersucht werden sollen, doch die Benzimidazolverbindung schien sich schlecht umzusetzen, so daß wieder die Ausgangssubstanz erhalten wurde.

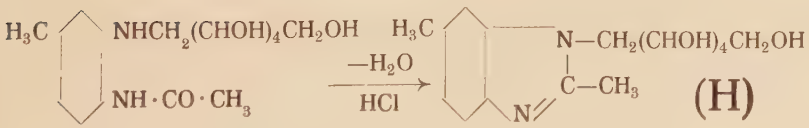
Den Versuch wiederholte ich mit 1-1-Arabityl-2-methyl-6-methyl-benzimidazol, erhielt aber kein anderes Resultat (128).

Die folgenden Formeln zeigen den Operationsweg zur Darstellung dieser Körper.





(128)



(H)

Literatur-Verzeichnis.

1) *G. M.* und *R. Robinson*, Biochem. J. *26*, 1647 (1932).
2) *Robinson, Robinson* und *Todd*, Soc. *1934*, 813.
3) *Willstätter* und *Bolton*, A. *412*, 136; *149* (1917).
4) *Robinson*, Soc. *1931*, 2672.
4a) *Willstätter* und *Zechmeister*, Sitz. Ber. Preuß. Akad. Wiss., Physik.-math. Kl. *1914*, 886; 769. Vergl. *Decker* und *Fellenberg*, Ber. *40*, 3815 (1907); A. *356*, 302 (1907).
4b) *P. V. Nair*, Ber. *67*, 97 (1934).
5) *Robinson*, Soc. *1928*, 1460.
6) *Willstätter* und *Mallison*, Sitz. Ber. Preuß. Akad. Wiss., Physik.-math. Kl. *1914*, 769. Vergl. *Everest*, Proc. Roy. Soc. B. *87*, 444 (1914).
7) *Robinson*, Chem. and Ind. *52*, 737 (1933); Ber. *67*, 103 (1934).
7a) *Ashina* und *Inubuse*, Ber. *61*, 646 (1928. Vergl. Ber. *62*, 3016 (1929; Ber. *64*, 1256 (1931). Vergl. *Kondo* und *Segawa*, J. Pharm. Soc. Jap. *52*, 150 (1921).
8) *Takeo Kataoka*, Proc. Imp. Acad. Tokyo *4*, 389—92 (1933). Vergl. Biochem. J. *25*, 1687 (1931).
8a) *Everest* und *Hall*, Proc. Roy. Soc. B. *92*, 150 (1921).
9) *Jumagushi* und *Kataoka; Klein*, Handbuch der Pflanzenanalyse III, 1012 (1933).
9a) *Guillermond*, C. rend. *193*, 112 (1931).
10) *Klein* und *Werner*, Ztschr. physiol. Chem. *143*, 9 (1925).
11) *Scott-Moncrieff*, Biochem. J. *24*, 753 (1930).
11a) *Kaoru* und *Kondo*, J. Pharm. Soc. Jap. *52*, 47 (1921).
12) *Willstätter*, A. *408*, 54 (1915).
12a) *Wheldale*, Biochem. J. *8*, 204 (1914).
13) *P. Karrer*, Helv. *10*, 67; 73 (1927).
13a) *Houben* III, 1021 (1930). Vergl. Biochem. J. *27*, 206—12 (1933).
14) *Robinson*, Soc. *1932*, 2488.
14a) *Antoni Kozlowski*, Science, New York *83*, 465 (1936).
15) *Willstätter* und *Bolton*, A. *412*, 113 (1917).

15a) *Freudenberg*, A. *444*, 135 (1925). Vergl. Festschrift techn. Hochsch. zu Karlsruhe *1925*, 476; A. *451*, 209 (1927); A. *518*, 37—61 (1935).
16) *P. Karrer* und *Widmer*, Helv. *10*, 67, 71, 748 (1927); Helv. *11*, 837 (1928); Helv. *12*, 292 (1929); *P. Karrer* und *de Meuron*, Helv. *15*, 1212 (1932).
16a) *Willstätter* und *Zollinger*, A. *412*, 195 (1917).
17) *Robinson*, *Robertson* und *Seshadri*, Soc. *1931*, 2672.
17a) *I. M. Heilbronn*, Soc. *1922*, 203; 1198; *1925*, 15.
18) *Kondo*, Helv. *11*, 919 (1928).
18a) *Robinson*, Soc. *1924*, 188.
19) *Willstätter*, A. *412*, 231 (1917).
19a) Prog. Univ. Durham *8*, 14 (1927—28). Vergl. *Bergmann E.*, Ergebn. der Physiologie *35*, 182 (1933).
20) *Robinson*, Chem. and Ind. *52*, 737 (1933).
20a) Collegium *1934*, 262. Vergl. C. *1935*, I, 1161.
21) *Schmid* und *Huber*, Mh. Chem. *57*, 383 (1931); *60*, 285 (1932).
21a) *Nierenstein*, The natural organic Tannins, London (1934).
22) *Willstätter* und *Zollinger*, A. *412*, 164 (1917).
22a) *G. M.* und *R. Robinson*, Biochem. J. *25*, 1687—1705 (1931).
23) *W. I. C. Lawrence*, Nature *129*, 834 (1932).
24) *Robinson* und *Murakami*, Soc. *1931*, 2665.
24a) *Robinson*, Naturw. *20*, 616 (1932).
25) *Willstätter* und *Mallison*, A. *408*, 15 (1915).
25a) *Robinson*, Biochem. J. *28*, 1712—20 (1934).
26) *Robinson*, Biochem. J. *26*, 1654 (1932).
26a) Diss. *Helfenstein*, Zürich (1928).
27) J. Biol. Chem. *117*, 45—56 (1937).
27a) *Robinson* und *Robertson*, Soc. *1926*, 1951.
28) *Robinson*, Soc. *1931*, 2722; *Iva Duncan* und *R. B. Dustman*, Am. Soc. 58, 1511—14 (1936).
28a) *P. Karrer*, *Klein* III (1933), 941; die weiteren Publikationen dieses Verfassers sind hier zitiert.
29) *Willstätter* und *Zollinger*, A. *412*, 209 (1917).
30) *Robinson*, Nature *128*, 413 (1931).
31) *Robinson* und *Willstätter*, Ber. *61*, 2503 (1928).
31a) *Bergmann E.*, Ergebn. der Physiologie *1933*, 209.
32) *P. Karrer* und *Pieter*, Helv. *13*, 1067 (1930).
33) *Nolan* und *Casei*, Proc. Roy. Irish. Acad. *40*, 56 (1931).
34) *P. Karrer*, Helv. *10*, 68 (1927).

35) *Chika Kuroda* und *Mizu Wada*, Proc. Imp. Acad. Tokyo *9*, 51—52 (1933).
36) *Yamamoto* und *Osima*, Sci. pap. Inst. Physik. Chem. Res. Tokyo, *19*, 134 (1932); C. *1933*, I, 71.
37) *Chika Kuroda* und *Mizu Wada*, Proc. Imp. Acad. Tokyo *9*, 17 (1933); *9*, 517 (1933); *11*, 189 (1935).
38) *P. Karrer*, Helv. *15*, 1212 (1932).
39) *Willstätter*, A. *408*, I (1915).
40) *Robinson*, Soc. *1931*, 2735; *1932*, 2221; 2488; Ber. *67*, 104 (1934).
41) *Geoffrey S. Currey*, Proc. Roy. Soc. New South-Wales *61*, 307—14 (1928).
42) *Robinson* und *Todd*, C. *1933*, I, 1292; vergl. *Kondo*, C. *1931*, II, 450; *Chika Kuroda* und *Mizu Wada*, Proc. Imp. Acad. Tokyo *11* 28—31 (1935).
43) *P. Karrer* und *Strong*, Helv. *19*, 25 (1935).
44) *P. Karrer* und *Widmer*, Helv. *19*, 25 (1935).
45) *Willstätter* und *Zollinger*, A. *412*, 206 (1917).
46) *P. Karrer* und *Widmer*, Helv. *10*, 23 (1927).
47) *Willstätter* und *Weil*, A. *412*, 178 (1917).
48) *P. Karrer* und *de Meuron*, Helv. *16*, 292 (1933).
49) *Kondo*, J. Pharmak. Soc. Jap. *51*, 25 (1931).
50) *P. Karrer* und *Widmer*, Helv. *10*, 5 (1927).
51) *Willstätter* und *Martin*, A. *408*, 110 (1915).
52) *P. Karrer* und *H. M. Weber*, Helv. *19*, 1025 (1936).
53) *Willstätter* und *Mieg*, A. *408*, 61 (1915).
54) *Reynold*, *Robinson* und *Scott-Moncrieff*, Soc. *1934*, 1235. Vergl. *Buxton* und *Darbishire*, J. Genet. *21*, 71 (1929)
55) *Robinson*, Biochem. J. *25*, 1706—11 (1931).
56) *A. Axelrod*, Diss. Zürich (1933).
57) *Robinson*, C. *1931*, II, 3611.
58) *Levy* und *Robinson*, Soc. *1931*, 2715.
59) *Grove* und *Robinson*, Soc. *1931*, 2722.
60) *Willstätter* und *Nolan*, A. *408*, 137 (1915). Vergl. 43).
61) *P. Karrer* und *de Meuron*, Helv. *15*, 1212 (1932); *P. Karrer* und *Widmer*, Helv. *10*, 8 (1927).
62) *Robinson* und *Todd*, Soc. *1932*, 2488; *Robinson* und *Robertson*, Soc. *1927*, 2196.
63) *Nolan*, *Pratt* und *Robinson*, Soc. *1926*, 1968.
64) *Murakami* und *Robinson*, Soc. *1928*, 1537.
65) *Willstaedt*, Biochem. Ztschr. *242*, 303 (1933).

66) *I. Chmielewska*, C. *1934*, I, 2606.
67) *I. Chmielewska*, Bull. Soc. Chim. France *3*, 1575—88 (1936).
68) *I. Chmielewska*, Roczniki. Chem. *1*, 6384—87 (1936).
69) *P. Karrer* und *R. Widmer*, Helv. *10*, 69 (1927); *12*, 292 (1929).
70) *Robinson*, Biochem. J. *27*, 206—12 (1933).
71) *Robinson* und *Todd*, Soc. *1932*, 2488.
72) *Robinson* und *Robertson*, Soc. *1927*, 2196.
73) *Willstätter* und *Burdick*, A. *412*, 217 (1917).
74) *Robinson*, Biochem. J. *25*, 1687 (1931); *Robinson, Bradley* und *Schwarzenbach*, Soc. *1930*, 793.
75) *Robinson*, Soc. *1934*, 813—18.
76) *Scott-Moncrieff*, C. *1930*, II, 2264; Biochem. J. *24*, 753 (1930).
77) *Zechmeister* und *v. Cholnoky*, Chromatographische Adsorptionsmethode (1937).
78) *P. Ruggli*, Helv. *18*, 624 (1935).
79) Roczniki. Chem. *15*, 491—505 (1935); Bull. Soc. Chim. *3*, 1575 (1936).
80) *Willstätter* und *Zollinger*, A. *408*, 83 (1915); *412*, 195 (1917).
81) *Levy, Robinson* und *Posternack*, Soc. *1931*, 2701. Vergl. 52).
82) *P. Karrer* und *Widmer*, Helv. *10*, 758—63 (1927).
83) *Willstätter* und *Mieg*, A. *408*, 123 (1915).
84) *Perkin, Robinson* und *Turner*, Soc. *1908*, 1085.
85) *Leon* und *Robinson*, Soc. *1932*, 2221.
86) *Robinson* und *Todd*, Soc. *1932*, 2299.
87) *Willstätter* und *Zollinger*, A. *412*, 164 (1917).
88) *G. M. Robinson*, Soc. *1937*, 1157—1160 (aus Leukoanthocyanin).
89) *Robinson*, B. *67*, 85 (1934 A); *P. Karrer; Klein*, Pflanzenanalyse III, 941; Diss. *Helfenstein*, Zürich (1928).
90) *Robinson* und *Ainley*, Soc. *1937*, 453—56.
91) *Willstätter* und *Schudel*, Diss. Zürich (1918).
92) *Robinson* und *Ainley*, Soc. *1937*, 446—49.
93) *Otto Schmidt*, Naturwiss. *25*, 284 (1937).
94) *Robinson* und *Price*, Soc. *1937*, 449—53.
95) *P. Karrer*, Helv. *10*, 18 (1927).
96) *Power*, Pharm. Journ. *37*, 117 (1913).
97) *Chika Kuroda*, Proc. Imp. Acad. Tokyo, *7*, 61—63 (1931); *9*, 94 (1933); *11*, 238 (1935). Vergl. 54).
98) Helv. *18*, 69, 426, 522, 908, 1130, 1143 (1935); B. *68*, 216 (1935).
99) *Irena Chielewska*, Roczniki. Chem. *15*, 491—505 (1935). Vergl. Bull. Soc. Chim. *3*, 1575 (1936).

100) *Willstätter* und *Zollinger*, A. *412*, 206 (1916).
101) *S. Hattori*, Acta Phytochim. *4*, 41, 63 (1928).
102) *Willstätter*, A. *401*, 189 (1913).
103) Festschrift für *A. Tschirch*, Leipzig, 1926, 291.
104) *S. A. Schou*, Helv. *10*, 907 (1927).
105) *Kozo Hayashi*, Acta Phytochim. *9*, 1 (1936).
106) Vergl. Acta Phytochim. *8*, 70—71 (1935).
107) *Kozo Hayashi*, Acta Phytochim. *9*, 17 (1936).
108) *P. Karrer*, Helv. *18*, 1338 (1935); *20*, 83 (1937). Vergl. Diss. *Kunz*, Zürich (1936) und Diss. *J. Büchi*, Zürich (1937).
109) *S. Tasaki*, Acta Phytochim. *2*, 129 (1925).
110) *S. Hattori*, Acta Phytochim. *6*, 147 (1932).
111) Acta Phytochim. *3*, 4—5 (1927).
112) Isoliert von *Kuromane*, Proc. Imp. Acad. Tokyo *11*, 189 (1935).
113) *E. Fischer* und *K. Raske*, Ber. *43*, 1750 (1910); *P. Karrer* und Mitarbeiter, Helv. *7*, 519 (1924).
114) *O. Warburg* und *W. Christian*, Bioch. Z. *242*, 206 (1931); *254*, 238 (1932); *266*, 377 (1933).
115) *Meves*, A. *143*, 201 (1867).
116) *Traube*, Ber. *33*, 1380 (1900).
117) *Traube*, Ber. *33*, 3044 (1900).
118) *Traube*, Ber. *33*, 3045 (1900).
119) *Traube*, Ber. *47*, 1308 (1914).
120) *E. Fischer*, Ber. *49*, 584 (1916).
121) *P. Karrer* und *Weidmann*, Helv. *2*, 262 (1919).
122) *P. Karrer* und Mitarbeiter, Helv. *17*, 1010 (1934; *18*, 226; 480; 1126 (1935).
123) *P. Karrer* und Mitarbeiter, Helv. *17*, 1165 (1934).
124) Ber. *26*, 540 (1893); Ber. *39*, 1314 (1906). Vergl. Ber. *24*, 23, 63 (1891); Ber. *27*, 2116 (1894); Ber. *28*, 1968 (1895).
125) *Knorr*, Ber. *32*, 752 (1899); *Nef*, A. *335*, 232 (1904).
126) *P. Karrer*, Helv. *18*, 272 (1935).
127) *P. Karrer* und Mitarbeiter, Helv. *18*, 69 (1935); *H. v. Euler*, *P. Karrer* und Mitarbeiter, Helv. *18*, 528 (1935); Ber. *68*, 216 (1935).
128) *P. Karrer*, Helv. *18*, 77 (1935).
129) *Noyes*, Am. chem. J. *10*, 475.
130) *W. I. C. Lawrence* und *Scott-Moncrieff*, Journ. of Gen. *30*, 155—226 (1935).
131) *P. Karrer* und *R. Widmer*, Helv. *12*, 292 (1929).

Curriculum vitae.

Am 22. April 1905 in Solothurn als Sohn des *Jakob Weber*, Uhrmacher von Gossau (Zürich), geboren, besuchte ich in Solothurn die Primar- und Sekundarschule.

Nach einer dreijährigen Lehrzeit bei einem Zahnarzt arbeitete ich von 1921 bis 1931 als Zahntechniker in verschiedenen Praxen des In- und Auslandes. 1931 bestand ich als Autodidakt die Maturität, worauf ich mich an der Universität Zürich für das Chemiestudium immatrikulieren ließ. Nach 8-semestrigem Studium begann ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. *P. Karrer* in Zürich die vorliegende Dissertation, an deren praktischem Teil ich während vier Semestern arbeitete.

Im Wintersemester 1937 immatrikulierte ich mich an der hiesigen Universität, wo ich während drei Semestern bei Herrn Prof. Dr. *H. Erlenmeyer* als Assistent tätig war.

Ich besuchte Vorlesungen und Praktika: in Zürich bei den Herren Professoren *Ernst, Flaschenträger, Fueter, von Halban, Hescheler, Hess, Huber, P. Karrer, E. Meyer, Carl Nägeli, Schlaginhaufen, Schwarzenbach, Strohl, E. Waser* und Dr. *Herzog;* in Basel bei den Herren Professoren *Bernoulli, Erlenmeyer, Fichter, Senn* und Dr. *Geiger.*

Hans Max Weber.